Journal für praktische Chemie

N. F. Band 147, Heft 1—5 2. Oktober 1936

BERTHOLD RASSOW

ZUM 70. GEBURTSTAGE

AM 2. OKTOBER 1936

GEWIDMET

Lieber Kollege und Freund!

Am 2. Oktober 1936 feiern Sie Ihren 70. Geburtstag. Sie können an diesem Ihrem Ehrentage, an dem zahlreiche Schüler Ihrer gedenken werden, auf ein arbeits-, aber auch erfolgreiches Leben zurückblicken.

Als Sie vor etwa 40 Jahren Ihre wissenschaftliche Laufbahn begannen, widmeten Sie sich zunächst rein theoretisch-chemischen Fragen. Es erschienen von Ihnen interessante Mitteilungen über Hydrazoverbindungen, über Verbindungen der Äpfelsäure- und Oxalessigesterreihe, über Benzothiazolderivate usw. Mehr und mehr aber gingen Sie dann zur Bearbeitung von Problemen über, die chemisch-technische Fragen betrafen. Das zeigen schon Ihre Arbeiten über Ricinolsäure und über Farbstoffe der Di- und Triphenylmethanreihe. Besonders Wertvolles aber für Wissenschaft und Technik haben Sie auf dem für unser Erwerbsleben so wichtigen Gebiete der Cellulose und des Lignins geleistet. Bis in die jüngste Zeit erstrecken sich ihre Arbeiten auf diesem Gebiet.

Trotzdem Sie durch Ihre akademische Lehrtätigkeit, durch die Leitung der Arbeiten zahlreicher Schüler vollauf in Anspruch genommen waren, fanden Sie noch Zeit und Muße, sich mit großem Erfolge organisatorischen Fragen zu widmen. Ihre Verdienste um den Verein Deutscher Chemiker und die Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte sind allgemein anerkannt und können nicht hoch genug eingeschätzt

werden. Ihre im Jahre 1912 erschienene „Geschichte des Vereins Deutscher Chemiker in den ersten 25 Jahren seines Bestehens" ist ein wichtiges Dokument für die Bedeutung dieses Vereins für den Aufschwung der deutschen Chemie, sowohl nach der wissenschaftlichen wie nach der technischen Seite hin. In den von Ihnen geleiteten Jahresberichten über die Leistungen der chemischen Technologie haben Sie den technisch arbeitenden Chemikern ein wichtiges Rüstzeug gegeben.

Zu alledem haben sie dann noch im Jahre 1921 die gegeschäftsführende Herausgabe des Journals für praktische Chemie übernommen, dieser für die Experimentalchemie so wichtigen Zeitschrift, die im Jahre 1870 von dem Altmeister der Chemie Hermann Kolbe gegründet worden ist. Sie haben es in unermüdlicher, redaktioneller Arbeit verstanden, die Zeitschrift auf alter Höhe zu erhalten und ihr manche neue Freunde und Mitarbeiter zuzuführen.

Als Ausdruck ihres tiefen Dankes für Ihre so großen Verdienste um die chemische Wissenschaft und Technik widmen Ihnen die Mitherausgeber dieses Journals, die Freunde und Mitarbeiter und der Verlag Johann Ambrosius Barth dieses Festheft.

Paul Pfeiffer

Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig

Über die Oxydation des 1,1,5,5-Tetraphenylpentadiens $\Delta^{1,4}$ und des 1,1,6,6-Tetraphenylhexadiens $\Delta^{1,5}$

Von **K. H. Bauer** und **Horst Herzog**[1])

(Eingegangen am 17. August 1936)

Die in den trocknenden Ölen als charakteristische Säuren enthaltenen Linolsäure und Linolensäure enthalten durch Doppelbindungen isolierte CH_2-Gruppen, also die Gruppe

$$-CH=CH-CH_2-CH=CH-,$$

die in der Linolsäure 1-mal, in der Linolensäure 2-mal auftritt. Der Autoxydationsvorgang beim Trocknen dieser Öle besteht in der Anlagerung von Sauerstoff an die Doppelbindung unter gleichzeitiger Polymerisation und weiteren Zersetzung dieser Produkte unter Bildung von Oxyketongruppen, die sich analytisch durch die Acetylzahlen erfassen lassen. An Stelle dieses Vorganges oder vielleicht besser neben diesem besteht auch die Möglichkeit, daß die genannte isolierte CH_2-Gruppe oxydiert wird, wofür als Vergleich die Oxydation von Pinen zu Verbenon herangezogen wird[2]).

Wir versuchten nun diese Vorgänge an synthetischen Verbindungen zu studieren, die die Gruppe

$$>C=CH-CH_2-CH=C<$$

enthalten und gleichzeitig zu vergleichen mit Verbindungen, die die Gruppe

$$>C=CH-CH_2-CH_2-CH=C<$$

[1]) Dissert. Leipzig 1932.

[2]) Scheiber, Farbe und Lacke 1926, S. 295; C. **1926**, II. 952.

enthalten, um zu sehen, wie weitgehend der Einfluß der zwischen den beiden Doppelbindungen isolierten CH_2-Gruppe ist. Als Beispiele verwendeten wir das 1,1,5,5-Tetraphenylpentadien $\Delta^{1,4}$ und das 1,1,6,6-Tetraphenylhexadien $\Delta^{1,5}$, die sich leicht aus den schon bekannten Ketonen Dibenzoylpropan und Dibenzoylbutan durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid und nachherige Wasserabspaltung erhalten lassen. Wir waren uns aber von vornherein im klaren, daß diese beiden Verbindungen nur unter sich und nicht direkt mit der Linolsäure verglichen werden können, da sicher die Anhäufung von Phenylgruppen die Reaktionsfähigkeit der Doppelbindungen beeinflußt. Das 1,1,5,5-Tetraphenylpentadien hat neuerdings von H. Wittig[1]) aus anderen Gründen auf demselben Wege hergestellt. Seine Angaben über die Synthese und die Eigenschaften haben unsere Beobachtungen bestätigt. Wir haben diese Verbindung mit Wasserstoff katalytisch zu dem Tetraphenylpentan hydriert, das Wittig und Obermann[2]) durch Behandlung des 1,1,5,5-Tetraphenyl-1,5-Dimethoxypentans mit einer Kalium–Natrium-Legierung in Dioxan unter Stickstoff hergestellt haben. Auch die leichte Bildung des Tetraphenylpentanmethylenoxyds haben wir festgestellt. Bei der Einwirkung von Brom entstand unter HBr-Entwicklung, wie zu erwarten[3]), das Tetraphenyldibrompentadien. Das 1,1,5,5-Tetraphenylhexadien wurde in analoger Weise aus Phenylmagnesiumbromid und 1,4-Dibenzoylbutan in guter Ausbeute erhalten. Bei der katalytischen Hydrierung wurde das Tetraphenylhexan und bei der Einwirkung von Brom ein unbeständiges Tetrabromid in krystalliner Form erhalten. Bei der Behandlung mit Benzopersäure entsteht ein Sauerstoffadditionsprodukt, das beim Verkochen mit alkolischer Kalilauge einen 4-wertigen Alkohol, das 1,1,6,6-Tetraphenylhexantetraol-1,2,5,6 liefert.

Wir haben dann die Autoxydation beider Verbindungen untersucht. Zu diesem Zwecke wurde eine bestimmte Menge in einem kurzen Glasrohr in einem Ölbad geschmolzen, und durch das geschmolzene Präparat ein trockener Sauerstoffstrom geleitet.

---

[1]) Wittig u. Obermann, Ber. **68**, 2214 (1935).
[2]) Wittig u. Obermann, Ber. **67**, 2058 (1934).
[3]) Hell u. Bauer, Ber. **37**, 230 (1904).

Beim Tetraphenylpentadien wurde als Versuchstemperatur 100° gewählt; es wurden 1,7 g verwendet; nach 15 Stunden wurde eine Gewichtszunahme von 4,5 % festgestellt. Bei weiterem Erhitzen begann ein gelbliches Öl überzudestillieren, das als Benzophenon erkannt wurde. Als wir die Einwirkung unterbrachen und das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf destillierten, konnte noch weiteres Benzophenon gefunden werden. Aus dem hierbei zurückgebliebenen Produkt konnten keine einheitlichen Verbindungen isoliert werden.

Beim Tetraphenylhexadien mußten wir die Ölbadtemperatur auf 125° steigern, da der Schmelzpunkt dieser Verbindung bei 108—109° liegt. Wir erhitzten unter ständigem Durchleiten eines Sauerstoffstromes 13 Stunden und stellten eine Gewichtszunahme von 2 % fest; nach weiteren 8 Stunden stieg die Gewichtszunahme auf 3,8 %, erhöhte sich aber nach nochmals weiteren 8 Stunden nur noch um 1,5 %, und schließlich destillierte ein gelbliches Öl über, das wiederum als Benzophenon erkannt wurde.

Um die Reaktion quantitativ zu verfolgen, haben wir Aufstriche der beiden ungesättigten Verbindungen auf Glasplatten hergestellt, indem wir eine Lösung derselben in Chloroform auf Glasplatten gossen und eindunsten ließen. Wir haben dann die Gewichtsveränderung festgestellt beim Liegen im Dunkeln, im diffusen Tageslicht und bei ultravioletter Belichtung.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in folgender Tabelle zusammengefaßt:

I. 1,1,5,5-Tetraphenylpentadien $\Delta^{1,4}$

Versuchszeit	Gewichtsdifferenz, bezogen auf angewandte Substanzmenge	
	Versuch 1	Versuch 2
Im Dunkeln: 12 Stunden	− 0,4 %	− 0,3 %
Im Dunkeln: 8 Tage	− 0,5 %	− 0,0 %
Im Tageslicht: 5 Tage	+ 0,3 %	+ 0,2 %
Im Tageslicht: 16 Tage	+ 2,8 %	+ 3,2 %
Im ultravioletten Licht: 7 Stunden .	− 5,6 %	− 10,5 %
Im ultravioletten Licht: 7 Stunden .	− 6,4 %	− 4,1 %
Im ultravioletten Licht: 7 Stunden .	− 3,1 %	− 3,3 %
Im ultravioletten Licht: 7 Stunden .	− 1,1 %	− 2,2 %

II. 1,1,6,6-Tetraphenylhexadien-1,5

Versuchszeit	Gewichtsdifferenz, bezogen auf angewandte Substanzmenge	
	Versuch 1	Versuch 2
Im Dunkeln: 12 Stunden	− 0,7 %	− 0,5 %
Im Dunkeln: 8 Tage	− 0,0 %	− 0,1 %
Im Tageslicht: 5 Tage	0,0 %	0,0 %
Im Tageslicht: 16 Tage	+ 0,3 %	+ 0,1 %
Im ultravioletten Licht: 7 Stunden .	− 0,1 %	− 0,2 %
Im ultravioletten Licht: 7 Stunden .	− 0,1 %	− 0,2 %
Im ultravioletten Licht: 7 Stunden .	− 0,6 %	− 0,7 %
Im ultravioletten Licht: 7 Stunden .	− 0,9 %	− 0,8 %

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß beide Verbindungen bei höherer Temperatur durch Sauerstoff oxydiert werden, aber so, daß eine Spaltung der Kohlenstoffkette an der Stelle der Doppelbindung stattfindet. Dieser Oxydationsvorgang dürfte bei dem Tetraphenylpentadien rascher erfolgen als beim Tetraphenylhexadien.

Deutlicher geht der Unterschied aus den Glasplattenversuchen hervor, bei denen das Tetraphenylpentadien im diffusen Tageslicht nach 16 Tagen eine Gewichtszunahme von etwa 3 % ergab, gegen 0,3 % in der gleichen Zeit und unter den gleichen Bedingungen beim Tetraphenylhexadien. Die Wirkung des ultravioletten Lichtes läßt sich nicht ohne weiteres vergleichen. Die Gewichtsabnahme dürfte in erster Linie der Temperaturerhöhung zuzuschreiben sein, die durch die Quecksilberlampe verursacht wurde, so daß sich gewisse Oxydationsprodukte verflüchtigen. Die Größe der Gewichtsabnahme hängt von der Höhe der Temperatur und der Flüchtigkeit der gebildeten Oxydationsprodukte ab. Da in beiden Fällen die Bildung von Benzophenon festgestellt wurde, so ist es verständlich, daß beim Tetraphenylpentadien leichter flüchtige Oxydationsprodukte entstehen als beim Tetraphenylhexadien. Ein Vergleich zwischen dem Oxydationsvermögen beider Verbindungen läßt sich wegen der Schwierigkeit, gleiche Versuchsbedingungen zu schaffen, nicht anstellen. Die Versuche haben aber ergeben, daß durch den Sauerstoff bei höherer Temperatur oder durch Luft bei entsprechender Belichtung Oxydation an der Doppelbindung unter Sprengung der Kohlenstoffkette stattfindet und daß diese bei dem Tetraphenylpentadien rascher erfolgt, als bei dem Tetraphenylhexadien.

1,1,5,5-Tetraphenylpentadien-1,4,

$(C_6H_5)_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}C(C_6H_5)_2$

Wir haben den Angaben H. Wittigs[1]) über die Synthese und Eigenschaften dieser Verbindung nichts weiteres hinzuzufügen.

1,1,5,5-Tetraphenylpentan,

$(C_6H_5)_2CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH(C_6H_5)_2$

0,5 g Tetraphenylpentadien wurde in 28 ccm reinstem Benzol gelöst und in einer Schüttelente unter Verwendung von 0,5 g 1%igem $Pd/BaSO_4$-Katalysator hydriert. Nach 3 Stunden war die theoretische Menge Wasserstoff aufgenommen. Es wurde nun von dem Katalysator abfiltriert und das Benzol verdunstet. Das 1,1,5,5-Tetraphenylpentan hinterblieb als feste Masse und wurde beim Umkrystallisieren aus Alkohol in weißen verfilzten Nadeln vom Schmp. 80° erhalten. Wittig und Obermann geben den Schmelzpunkt zu 79—80° an[2]).

4,362 mg Subst.: 14,780 mg CO_2, 2,920 mg H_2O.

$C_{29}H_{28}$ Ber. C 92,50 H 7,50 Gef. C 92,41 H 7,49

1,1,5,5-Tetraphenyl-2,4-dibrompentadien-$\Delta^{1,4}$,

$(C_6H_5)_2C{=}CBr{-}CH_2{-}CBr{=}C(C_6H_5)_2$

0,97 g Tetraphenylpentadien wurden in Chloroform gelöst; hierzu ließen wir 0,28 ccm Brom aus einer Mikrobürette in der Kälte zutropfen (= 4 Atome Brom). Beim Verdunsten des Chloroforms trat starke HBr-Entwicklung ein; es hinterblieb ein öliger Rückstand, der aus Äther–Alkohol in weißen dicken Nadeln krystallisierte; Schmp. 141°.

96,0 mg Subst: 66,8 mg AgBr.

$C_{29}H_{22}Br_2$ Ber. Br 30,16 Gef. Br 29,62

1,1,6,6-Tetraphenylhexandiol-1,6,

$(C_6H_5)_2C(OH){-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}C(OH)(C_6H_5)_2$

15,0 g Dibenzoylbutan werden tropfenweise zu einer ätherischen Lösung von 5,36 g Magnesiumspäne in 34,6 g frisch destilliertem Brombenzol gegeben und in der üblichen Weise aufgearbeitet. Das erhaltene Glykol krystallisiert aus Alkohol

---

[1]) a. a. O.

[2]) Wittig u. Obermann, Ber. 67, 2053 (1934).

als weiße Blättchen vom Schmp. 213°, die sich in konz. Schwefelsäure mit safrangelber Farbe lösen; sie sind leicht löslich in Essigester und Chloroform.

4,099 mg Subst.: 12,820 mg CO_2, 2,670 mg H_2O.

$C_{30}H_{30}O_2$ Ber. C 85,25 H 7,26 Gef. C 85,30 H 7,29

1,1,6,6-Tetraphenylhexadien $\Delta^{1,5}$,

$(C_6H_5)_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}C(C_6H_5)_2$

Das 1,1,6,6-Tetraphenylhexandiol-1,6 erhitzten wir in einem Kolben im Ölbade 5 Minuten lang auf 230°. Der Rückstand wurde aus Alkohol krystallisiert. Das 1,1,6,6-Tetraphenylhexadien-$\Delta^{1,5}$ bildet schwach gelblich gefärbte Nadeln vom Schmp. 108—109°.

4,795 mg Subst.: 16,405 mg CO_2, 2,935 mg H_2O.

$C_{30}H_{26}$ Ber. C 92,25 H 6,79 Gef. C 93,28 H 6,85

1,1,6,6-Tetraphenylhexan,

$(C_6H_5)_2CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH(C_6H_5)_2$

1,0 g 1,1,6,6-Tetraphenylhexadien-1,5, in 25 ccm reinstem Benzol gelöst, wurde unter Verwendung von 0,5 g 1%igem Pd/$BaSO_4$-Katalysator hydriert. In 6 Stunden wurden 115,6 ccm (0°/760 mm) H_2 aufgenommen, was der theoretischen Aufnahme von 2 Mol. H_2 = 116,0 ccm entspricht. Das 1,1,6,6-Tetraphenylhexan krystallisiert aus Alkohol und schmilzt bei 123—124°.

4,354 mg Subst.: 14,730 mg CO_2, 3,030 mg H_2O.

$C_{30}H_{30}$ Ber. C 92,25 H 7,75 Gef. C 92,26 H 7,78

1,1,6,6-Tetraphenyl-1,2,5,6-tetra-bromhexan,

$(C_6H_5)_2CBr{-}CHBr{-}CH_2{-}CH_2{-}CHBr{-}CBr(C_6H_5)_2$

1,0 g Tetraphenylhexadien $\Delta^{1,5}$ wurden in Chloroform gelöst und aus einer Mikrobürette 0,28 ccm Brom zugegeben (= 4 Atome Brom). Nach dem Verdunsten des Chloroforms hinterblieb das Tetrabromid als weißes, fein krystallines Pulver, das bei 146—147° unter Braunfärbung und Zersetzung schmolz.

149,3 mg Subst.: 159 mg AgBr.

$C_{30}H_{26}Br_4$ Ber. Br 45,29 Gef. Br 45,31

Kocht man das Tetrabromid mehrere Stunden mit Alkohol am Rückflußkühler, so beobachtet man eine Abspaltung von

Bromwasserstoff. Nach dem Verdunsten des Alkohols bleibt das 1,1,6,6-Tetraphenyl-2,4-dibromhexadien $\Delta^{1,5}$ $(C_6H_5)_2C{=}CBr{-}CH_2{-}CH_2{-}CBr{=}C(C_6H_5)_2$ als eine weiße Masse zurück, die aus Chloroform umkrystallisiert wurde. Schmp. 199°.

86,8 mg Subst.: 60,8 mg AgBr.

$C_{30}H_{24}Br_2$ Ber. Br 29,38 Gef. C 29,81

1,1,6,6-Tetraphenyl-1,2,5,6-tetrahexan,

$(C_6H_5)_2C(OH){-}CH(OH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH(OH).C(OH)(C_6H_5)_2$

2 g Tetraphenylhexadien wurden zu 100 ccm einer Lösung von Benzopersäure in Chloroform mit einem Peroxydgehalt von 615 mg in 100 ccm gegeben und 6 Tage lang bei Zimmertemperatur unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Hierauf wurde das Chloroform abdestilliert und der Rückstand so lange mit heißem Wasser ausgekocht, bis sämtliche Benzoesäure entfernt war. Wir schüttelten dann mit Äther aus, trennten von einer kleinen Menge einer weder in Wasser noch in Äther löslichen Verbindung und verdunsteten den Äther. Als Rückstand hinterblieb eine braune, schmierige Masse, die wir, da sie sich nicht weiter reinigen ließ, mit alkoholischer Kalilauge 3 Stunden auf dem Wasserbade kochten. Nach dem Verdunsten des Alkohols und Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure wurde mit Äther ausgeschüttelt; die ätherische Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet und dann der Äther abgedunstet. Aus dem schmierigen, mit Krystallen durchsetzten Rückstand konnten die Krystalle mit Äther ausgezogen werden, sie stellten den vierwertigen Alkohol dar und schmolzen bei 193°.

4,105 mg Subst.: 11,900 mg CO_2, 2,490 mg H_2O.

$C_{30}H_{30}O_4$ Ber. C 79,25 H 6,66 Gef. C 79,05 H 6,79

Beitrag zur Klärung der Wickeschen Reaktion

Von **W. Böttger** und **E. Thomä**

(Eingegangen am 28. August 1936)

Im folgenden berichten wir über Versuche, die von dem einen von uns (Th.) auf Anregung des anderen vor reichlich Jahresfrist ausgeführt worden sind. Es sollte versucht werden, die Frage zu klären, wie die Bildung eines höheren Hydroxyds des Nickels zustande kommt, wenn nach den Angaben von Wicke[1]) frisch gefälltes Nickel(II)–Hydroxyd in einem abgeschlossenen Raum bei gleichzeitiger Gegenwart von Luft (oder Sauerstoff) der Einwirkung von Schwefeldioxyd ausgesetzt wird. Diese Erscheinung ist später ziemlich eingehend von F. Haber und F. Bran[2]) untersucht worden, worauf wir jedoch erst jetzt aufmerksam geworden sind.

Es findet nämlich alsbald eine Schwärzung des $Ni(OH)_2$ statt, die auf der Bildung eines höheren Oxyds, wahrscheinlich von $Ni(OH)_3$ beruht, und nach einiger Zeit verschwindet die Schwärzung wieder vollständig. Es stehen sich für die Deutung dieser Erscheinung zwei Auffassungen gegenüber. Nach der einen, die u. a. von Haber vertreten wird, wird angenommen, daß die Bildung von $Ni(OH)_3$ nach Traube durch die Gleichung dargestellt wird:

$$2\,Ni(OH)_2 + 2\,HOH + O_2 = 2\,Ni(OH)_3 + H_2O_2\,,$$

und zwar haben diese Verfasser die Erscheinung beim Durchleiten von Luft durch eine Aufschwemmung eines aus Nickelsulfat und Natriumcarbonat hergestellten Niederschlags verfolgt, wenn in der Lösung gleichzeitig Natriumsulfit enthalten ist. Der Inhalt nimmt dann in sehr kurzer Zeit tintenartiges Aussehen an, während dies nicht der Fall ist, wenn kein Natriumsulfit

[1]) Ztschr. f. Chem. 8 (Neue Folge 1), 89 und 305 (1865).

[2]) Ztschr. physikal. Chem. **35**, 81 und 608 (1900).

zugegen ist und Luft längere Zeit durch eine gleiche Aufschwemmung geleitet ist.

Man beobachtet also, daß die Oxydation eines schwer oxydierbaren Stoffes — $Ni(OH)_2$ bzw. von basischem Carbonat des Nickels — durch Luftsauerstoff stattfindet, und zwar recht rasch, sobald gleichzeitig ein anderer Stoff (SO_2 bzw. Na_2SO_3) vorhanden ist, der durch Luftsauerstoff leicht oxydiert wird.

Erscheinungen dieser Art werden nach Traube so gedeutet, daß es zur Spaltung von 2 Mol. Wasser in 2H und 2OH kommt, wobei die OH-Gruppen (bzw. eine) an den oxydierbaren Stoff [SO_2 bzw. $Ni(OH)_2$] treten, während die Wasserstoffatome mit 1 Mol Sauerstoff 1 Mol Hydroperoxyd (H_2O_2) bilden. Dieses kann auf einen anderen oxydierbaren Stoff [$Ni(OH)_2$ bzw. SO_2] oxydierend einwirken unter Bildung des höheren Oxyds, welches sonst nicht (oder wesentlich langsamer) zustande kommt. Man nennt bekanntlich das auf beide Stoffe einwirkende Oxydationsmittel den Aktor und von den oxydierbaren Stoffen den, welcher durch Vermittlung des anderen oxydiert wird, den Acceptor, und den leichter oxydierbaren, den Induktor.

Ob in diesem Fall das $Ni(OH)_2$ bzw. das SO_2 die Rolle des Induktors spielt, kann danach beurteilt werden, wie sich der betreffende oxydierbare Stoff gegenüber Sauerstoff verhält. Da das $Ni(OH)_2$ selbst bei langer Einwirkung von Sauerstoff unverändert bleibt, während SO_2 und auch gelöstes Na_2SO_3 ziemlich rasch mit Sauerstoff reagieren, liegt es ohne Zweifel nahe, anzunehmen, daß das SO_2 als Induktor und $Ni(OH)_2$ als Acceptor wirken[1]). Dafür spricht auch der Umstand,

[1]) Die Auffassung, daß die Aufnahme von Sauerstoff unter Bildung von H_2O_2 durch das $Ni(OH)_2$ erfolge (und nicht durch SO_2) wird nach einem privaten Briefwechsel mit Herrn Prof. Deiß-Berlin damit begründet, daß das Ausbleiben der Entstehung eines höheren Hydroxyds vom Nickel auf das Stattfinden der Gegenreaktion (d. h. der Reduktion von $Ni(OH)_3$ durch H_2O_2 unter Rückbildung von $Ni(OH)_2$ und Sauerstoff) zurückgeführt werden könne, daß somit die Vorbedingung für das Eintreten der Bildung von $Ni(OH)_3$ die Fortnahme des H_2O_2 durch SO_2 sei. Demgegenüber möchten wir darauf hinweisen, daß das schwarze Hydroxyd gar nicht so schnell mit H_2O_2 reagiert (z. B. mit 0,3%igem H_2O_2 ziemlich langsam). Es ist daher nicht recht zu verstehen, daß es bei der Einwirkung von Luft auf $Ni(OH)_2$ ohne SO_2 nicht einmal zur spurenweisen Bildung von $Ni(OH)_3$ kommt. — Es erscheint mir (B.) auch nicht zulässig, von den Vorgängen bei der Einwirkung von Sauerstoff von Kobalt(II)-cyanid auf das Verhalten

daß an die Stelle von $Ni(OH)_2$ auch andere Stoffe treten können, nämlich z. B. Natriumarsenit, das in schwach alkalischer Lösung ebenfalls nur sehr langsam durch Luftsauerstoff oxydiert wird [1]).

Diese Auffassung, die auf der primären Bildung von Hydroperoxyd beruht, ist jedoch nicht die allein mögliche Deutung. Die Erscheinung kann vielmehr auch so aufgefaßt werden, daß als primäres Produkt der Wechselwirkung zwischen z. B. SO_2 und O_2 ein Additionsprodukt von 1 Mol. Sauerstoff an SO_2 bzw. Na_2SO_3 entsteht, und daß dieses beim Übergang in das Endprodukt (H_2SO_4 bzw. Na_2SO_4) 1 Atom Sauerstoff abgibt unter Oxydation entweder eines 2. Mols von SO_2 bzw. Na_2SO_3 oder aber eines anderen Stoffes — eben des Acceptors: $Ni(OH)_2$ bzw. Natriumarsenit.

Bei der einen wie bei der anderen Deutung müßte also ein bestimmtes stöchiometrisches Verhältnis zwischen den beiden oxydierbaren Stoffen bestehen, wenn die Vorgänge ganz streng und ausschließlich in dieser Weise stattfinden. Abweichungen in dem Sinne, daß von dem als Induktor wirkenden Stoff eine größere Menge oxydiert wird, können durch die Einwirkung des primären Produkts (nämlich von H_2O_2 bzw. von $SO_2.O_2$ oder $Na_2SO_3.O_2$ auf ein anderes Mol. von SO_2 oder Na_2SO_3) bzw. auf Zersetzung von H_2O_2 (unter Bildung von Sauerstoff) zustande kommen. Eine Abweichung entgegengesetzten Sinnes kann durch direkte Oxydation des als Acceptor wirkenden Stoffs durch Sauerstoff herbeigeführt werden. Eine ganz strenge und in einem einfachen Verhältnis stattfindende Verteilung des Aktors auf den Induktor und den Acceptor wird somit nur in Ausnahmefällen beobachtet werden.

Für die Klarstellung des Reaktionsmechanismus ist es von Interesse, ob die Bildung von H_2O_2 oder eines anderen Zwischenprodukts nachgewiesen oder wahrscheinlich gemacht werden kann. Es ist in dieser Hinsicht auf folgendes hinzuweisen. $Ni(OH)_2$ reagiert nicht mit H_2O_2 unter Entstehung eines höheren Oxyds vom Ni. Vielmehr wird die Zersetzung von H_2O_2 in Wasser und Sauerstoff durch $Ni(OH)_2$ katalytisch beschleunigt,

---

von $Ni(OH)_2$ gegenüber Luft bei Gegenwart von SO_2 zu schließen, wie es bei Engler und Weißberg (S. 110) geschieht, da Kobaltsalze sich hinsichtlich der Oxydierbarkeit recht verschieden von Nickelsalzen verhalten.

[1]) Vgl. W. P. Jorissen, Ztschr. physikal. Chem. **23**, 669 (1897).

und zwar in alkalischer Lösung stärker als in einer Suspension von $Ni(OH)_2$ in Wasser. Auch Haber und Bran weisen darauf hin, daß (vgl. a. a. O. S. 87) die schwache Superoxydreaktion, die bei einem Präparat von $Ni(OH)_2$, das mit H_2O_2 behandelt und danach ausgewaschen worden ist, beobachtet werden kann, vielmehr auf einen Einschluß, eine feste Lösung oder auf Adsorption von kleinen Mengen von H_2O_2 als auf die Entstehung eines geringen Prozentsatzes einer echten höheren Oxydationsstufe zurückzuführen ist. — Dagegen wird H_2O_2 rasch durch SO_2 reduziert. Es ist daher nicht überraschend, wenn H_2O_2 bei der Einwirkung eines Sauerstoff–Schwefeldioxyd-Gemisches auf Nickelhydroxyd nicht nachgewiesen werden kann.

Aus dem negativen Ausfall kann aber nicht mit Sicherheit geschlossen werden, daß der Reaktionsmechanismus nicht doch über die Bildung von H_2O_2 führt, weil es ja so liegen könnte, daß der Verbrauch von H_2O_2 mit größerer Geschwindigkeit erfolgt als die Bildung. — Es ist schließlich auch zu erwägen, ob das von K. H. Geib und P. Harteck[1]) aufgefundene instabile H_2O_2 von der Konstitution $\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!\!>\!O\!=\!O$ als intermediäres Produkt in Betracht kommt. Da diese Autoren jedoch festgestellt haben, daß das instabile Hydroperoxyd schon bei -115^0 sehr rasch in das normale Hydroperoxyd übergeht, braucht die Annahme der Bildung des instabilen H_2O_2 als Zwischenprodukt nicht in Betracht gezogen zu werden.

Die Versuche zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus sind deshalb darauf gerichtet worden, Aufschluß über die Entstehung einer intermediären Verbindung aus SO_2 und O_2 zu gewinnen. Sie sind so angestellt worden, daß die Umstände, unter denen es zur Bildung des schwarzen Reaktionsproduktes durch Einwirkung von Sauerstoff und Schwefeldioxyd auf das auf einem Filter befindliche $Ni(OH)_2$ und zum Wiederverschwinden desselben kommt, genauer geregelt werden können. Zuvor ist noch nach der alten Arbeitsweise (mit Benutzung der Glocke) festgestellt worden, welchen Einfluß es hat, ob das $Ni(OH)_2$ kalt oder heiß gefällt und mit kaltem oder heißem Wasser unter Verfolgung der Abnahme der alkalischen Reaktion des Waschwassers vollständig ausgewaschen oder ob vom Aus-

[1]) K. H. Geib u. P. Harteck, Ber. **65**, 1551 (1932).

waschen abgesehen wird. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Das $Ni(OH)_2$ war bereitet worden aus 20 ccm $^1/_{10}$ n Nickelsulfat und 10 ccm 2 n KOH. Das auf einem Filter gesammelte Hydroxyd hatte in jedem Falle ein Alter von einer Stunde.

$Ni(OH)_2$	Auftreten der Schwarzfärbung Beg. d. Oxydat. in Sekunden	Wiederauftreten d. Grünfärbung Beg. d. Reduktion in Minuten	Verschwinden d. Schwarzfärbung Vollst. Reduktion in Minuten
kalt gefällt, nicht ausgew.	85	20	115
kalt gefällt, kalt ausgew.	22	7	50
kalt gefällt, heiß ausgew.	30	5	72
heiß gefällt, nicht ausgew.	55	17	110
heiß gefällt, kalt ausgew.	20	$6^1/_2$	40
heiß gefällt, heiß ausgew.	20	7	65

Aus den angegebenen Zahlen geht deutlich hervor, daß es ohne wesentlichen Einfluß ist, ob das $Ni(OH)_2$ kalt oder heiß gefällt worden ist. Dagegen zeigt sich, daß KOH enthaltendes $Ni(OH)_2$ langsamer mit den Stoffen im Gasraum reagiert. Es ist daher, um Unregelmäßigkeiten, die auf einem Gehalt an KOH beruhen könnten, auszuschalten, zu den weiteren Versuchen immer kalt gefälltes und alkalifrei gewaschenes $Ni(OH)_2$ verwendet worden. Die neue Arbeitsweise bestand darin, daß über das abgesaugte $Ni(OH)_2$, das sich in einem Porzellanschiffchen und dieses in einem entsprechend weiteren Glasrohr befand, ein Strom von Luft geleitet wurde, der durch eine Lösung von Schwefeldioxyd (eine Mischung von 15 ccm vorrätiger Lösung und 45 ccm Wasser) getreten war. Die Luft wurde vor dem Eintreten in die Flasche mit der SO_2-Lösung durch ein Wattefilter von Staubteilchen befreit. Die Geschwindigkeit des Luftstroms konnte durch Zufließenlassen von Wasser in die mit Luft beschickte Flasche ziemlich genau geregelt werden, und es konnte vor allem das Eintreten und Fortschreiten der Schwärzung wie auch der Beginn des Verschwindens recht gut beobachtet werden. Bei einer

Strömungsgeschwindigkeit von 23 Blasen in der Minute beginnt die Schwarzfärbung nach 64 Sekunden. Nachdem die Reduktion des $Ni(OH)_3$ eingesetzt hat, sind nebeneinander drei ververschiedene Zonen gleichzeitig im Schiffchen vorhanden, nämlich eine bereits wieder reduzierte Zone (nächst der Eintrittsstelle des Stromes), eine oxydierte Zone und eine unveränderte Zone von $Ni(OH)_2$. Nach der Reduktion beginnt die Substanz zu zerfließen, was offenbar auf die Bildung von bas. Nickelsulfat bei der Reduktion des $Ni(OH)_3$ durch SO_2 nach dem Schema:

$$2\,Ni(OH)_3 + SO_2 = Ni_2(OH)_2\,SO_4 + 2\,H_2O$$

zurückzuführen ist. Außerdem entsteht $NiSO_4$ aus dem SO_3 bei der Wirkung von $SO_2.O_2$ auf $Ni(OH)_2$ gemäß der Gleichung:

$$2\,Ni(OH)_2 + SO_2.O_2 + 2\,H_2O = 2\,Ni(OH)_3 + H_2SO_4,$$

wobei noch zu berücksichtigen ist, daß das SO_3 mit Wasser H_2SO_4 bildet. Da die Schwefelsäure nicht gerade an der Stelle, an welcher sie entsteht, auf $Ni(OH)_2$ treffen wird, ist es einleuchtend, daß in der wiederreduzierten Zone saure Reaktion auftritt. Dies gibt die Erklärung dafür, daß die Schwarzfärbung bei noch so langem Überleiten von SO_2 und O_2 nicht wieder auftritt. Es ist nämlich festgestellt worden, daß die Bildung von $Ni(OH)_3$ sowohl durch Wasser wie auch — und zwar besonders — durch H_2SO_4 verhindert wird. Gibt man nämlich zu $Ni(OH)_2$ einige Tropfen Wasser, so unterbleibt die typische Schwarzfärbung, während sie zustande kommt, nachdem das Wasser mit Filtrierpapier entfernt worden ist. Wird aber bei der entfärbten Zone die Feuchtigkeit mit Filtrierpapier beseitigt, so unterbleibt die Schwarzfärbung, was auf dem Vorhandensein von Säure beruht. Dies wird dadurch bestätigt, daß eine Lösung von SO_2 und O_2, die man durch 4 Minuten langes Einleiten eines Gemisches von SO_2 und Luft in destilliertes Wasser (60 ccm) hergestellt hat (die Lösung reagiert dann noch nicht sauer) beim Aufbringen auf Nickelhydroxyd $Ni(OH)_3$ gibt, während dies nicht der Fall ist, wenn in das Wasser einige Tropfen HCl gegeben worden sind. Wird die Säure aber wieder neutralisiert, so fällt der Versuch wieder positiv aus.

Die Wirksamkeit einer Lösung von SO_2 und O_2 verschwindet nach längerem Stehen in einem nicht verschlossenen Gefäß, und zwar geht dies um so schneller vor sich, je größer die Berührungsfläche der Flüssigkeit mit Luft ist.

Der hemmende Einfluß von Wasser wird auch durch folgenden Versuch erwiesen: Wenn auf ein Filter mit $Ni(OH)_2$ SO_2 und Luft enthaltendes Wasser (nach 15 Minuten langem Einleiten der Gase) in der Weise gegeben wird, daß nur ein Teil des $Ni(OH)_2$ mit Flüssigkeit bedeckt ist, so schwärzt sich nur das über der Flüssigkeit befindliche Hydroxyd. Doch wird durch Wasser die Enstehung von $Ni(OH)_3$ nicht völlig verhindert; denn wenn in Wasser, in welchem wenig $Ni(OH)_2$ verteilt ist, SO_2-haltige Luft einige (3—5) Minuten (25 Blasen in der Minute) eingeleitet wird, so tritt die charakteristische Schwarzfärbung auf und verschwindet wieder, wenn das Einleiten des SO_2 und Luftgemisches längere Zeit fortgesetzt wird.

Die Prüfung der SO_2- und luft-haltigen Lösung auf Hydroperoxyd mit Titanylsulfat ist negativ verlaufen. Das schwarze Hydroxyd gibt, wie nicht anders zu erwarten, mit Jodidlösung eine Abscheidung von Jod, wie auch mit Arnoldschem Reagens die für höhere Oxyde charakteristische Reaktion auftritt.

Über die Bedingungen für die Bildung des $Ni(OH)_3$ ist weiterhin folgendes festgestellt worden: Getrocknetes $Ni(OH)_2$ [1]) (das 24 Stunden im Trockenraum bei etwa 100° aufbewahrt worden ist) zeigt auch bei längerem Überleiten des SO_2-Luftgemisches keine Schwarzfärbung. Dagegen ist es ohne Einfluß auf die Umsetzung zwischen $Ni(OH)_2$ und dem Gasgemisch, wenn dieses vor dem Eintreten in das Rohr mit dem Schiffchen über entwässertes $Ca\,Cl_2$ bzw. durch ein mit Watte oder Asbestwolle beschicktes Rohr geleitet wird. Dies wird durch folgende Übersicht erwiesen:

[1]) Es sind außer mit $Ni(OH)_2$ auch Versuche mit einigen anderen Nickelverbindungen (unter Benutzung der Glocke) gemacht worden. Und zwar sind in jedem Falle mindestens zwei Versuche ausgeführt, und in zweifelhaften Fällen ist die Prüfung auf die Entstehung einer höheren Oxydationsstufe mit Hilfe von Arnoldschem Reagens vorgenommen worden. Positive Resultate sind mit Nickel-oxyd, -carbonat, -cyanid, -borat und -phosphat erhalten worden, während die Versuche mit Nickelsulfat, -chlorid und -silikat negativ ausgefallen sind. (Es sind die gewöhnlichen im Handel erhältlichen Präparate verwendet worden.) — Auf die Erwähnung der Versuche mit Verbindungen (Hydroxyden und Salzen) anderer Metalle wird hier verzichtet, weil die Ergebnisse nichts zur Klarstellung der grundlegenden Frage beitragen würden.

Gasgemisch	Blasen pro Min.	Auftr. d. Schwarzf. Oxydation	Blasen/Min. × Zeit
Nicht filtriert.	22	nach 4 Min.	88
Durch Watte filtriert . .	23	„ 3 „ 53 Sek.	89,3
Durch Asbestwolle filtriert	26	„ 3 „ 25 „	88,8
Über $CaCl_2$ geleitet . . .	26	„ 3 „ 34 „	92,7

Wird das Gemisch durch Kalilauge geleitet, so unterbleibt die Schwärzung, und die Lauge, durch welche das Gasgemisch einige Zeit (bis zu 70 Min.) geleitet worden ist, gibt beim Auftropfen auf $Ni(OH)_2$ keinen positiven Ausfall der Reaktion.

Wenn Sauerstoff an Stelle von Luft durch eine Lösung von SO_2 geleitet wird, so ist die Wirkung zwar merklich, aber nicht erheblich stärker. Dagegen hat die Konzentration der schwefligen Säure einen recht beträchtlichen Einfluß. Wird die Lösung der schwefligen Säure auf das 10-fache Volumen verdünnt, so steigt das benötigte Gasvolumen von 41,2 auf 92,4 Blasen.

Der Einfluß der Temperatur ist in 2-facher Weise geprüft worden, nämlich einmal so, daß die Temperatur der SO_2-Lösung gesteigert und die Zeit bestimmt worden ist, nach welcher das Auftreten der Schwärzung beobachtet werden konnte. Man ersieht aus der folgenden Zusammenstellung der Beobachtungen, daß das Produkt aus Blasen je Min. × Zeit regelmäßig abnimmt:

Temp. d. SO_2-Lösg. in °	Blasen/Min.	Auftr. d. Schwarzf.	Blasen/Min. × Zeit
18	26	nach 3 Min. 24 Sek.	88,4
42	33	„ 1 „ 57 „	64,3
45	22	„ 2 „ 52 „	63,1
59	32	„ 1 „ 27 „	46,4
63	22	„ 2 „ 02 „	44,7
77	27	„ 1 „ 35 „	42,8
83	34	„ – „ 58 „	32,9
91	16	„ 1 „ 40 „	26,7

Man sieht, daß die Gasmenge regelmäßig abnimmt. Der Abstand zwischen der Lösung und dem das $Ni(OH)_2$ enthaltenden Schiffchen betrug hierbei 70 cm. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt zu. Dies ist offenbar durch höhere

Temperatur bedingt, welcher eine größere Konzentration des SO_2 im Gasraum entspricht. Dazu kommt aber ohne Zweifel noch der Umstand, daß die Wechselwirkung zwischen den reagierenden Stoffen bei höherer Temperatur rascher erfolgt.

Es ist dann weiterhin untersucht worden, welchen Einfluß es hat, wenn das feuchte SO_2-Luft-Gemisch auf dem Wege zum Schiffchen, und zwar kurz vor diesem, über eine Strecke von 18 cm erwärmt wird. Es wurden dazu ein Brenner, wie er bei den mikrochemischen Verbrennungen nach Pregl verwendet wird, und ein Ofen benutzt. Diese Vorrichtung ergab eine bestimmte Temperatur, die ziemlich genau über einen kürzeren Zeitraum geregelt werden konnte. Der Abstand zwischen der SO_2-Lösung und dem Schiffchen mußte entsprechend länger gewählt werden; er betrug 220 ccm. Es sind folgende Ergebnisse erzielt worden (vgl. die folgende Tabelle).

Die Temperaturangabe bezieht sich auf die erhitzte Stelle — außen gemessen —, nicht auf die Temperatur des Gasstromes, wenn er über dem $Ni(OH)_2$ angekommen ist. Ohne Zweifel hat eine gewisse Abkühlung beim Vorrücken bis zum $Ni(OH)_2$ stattgefunden. Es ist auch zweifelhaft, ob während der Zeit des Strömens durch das erhitzte Stück der Röhre die im Ofen herrschende Temperatur erreicht worden ist.

I	II	III	IV	V	VI
Temp. in °	Blasen/Min.	Auftr. d. Schwarzf.	Korr. Zeit in Min.	Blasen/Min. × Zeit	Korr. Wert
18	22	nach 11,16 Min.	4,01	246	88
225	22	„ 10,01 „	2,85	220	62,7
236	20	„ 10,96 „	2,81	219	61,8
		(9,97) „			
320	21	„ 9,41 „	1,81	198	39,8
		(8,97) „			
345	20	„ 9,87 „	1,81	197	39,8
		(8,97) „			
355	24	„ 7,83 „	1,39	188	30,6
		(8,55) „			

Die in der Tabelle unter V angegebenen Werte für die bis zum Eintreten der Schwärzung erforderliche Gasmenge geben nicht Aufschluß über den Einfluß der Temperatur auf die Wechselwirkung zwischen dem $Ni(OH)_2$ und den Bestandteilen der Gasmischung, weil in den Zeitwerten die Zeit ent-

halten ist, die verstreicht, bis die Gase bis zum Ofen gelangt sind. Bringt man an den auf die Strömungsgeschwindigkeit von 22 Blasen je Minute reduzierten Zeitwerten, die unter den beobachteten Werten in Klammern beigefügt sind, eine Korrektur (7,16 Min.) an, die sich unter Zuhilfenahme der auf S. 18 für eine Strömungsgeschwindigkeit von 22 Blasen je Minute bei einer kleineren Entfernung zwischen der SO_2-Lösung und dem Schiffchen geltenden Zeitwerten ergibt, so erhält man die unter VI angegebenen Werte für die bis zum Eintreten der Schwärzung erforderliche Gasmenge. In diesen kommt der Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Bildung von $Ni(OH)_3$ viel stärker zum Ausdruck. Die Korrektur hat aber nur die Bedeutung einer Annäherung, weil dabei der rascheren Bewegung der erwärmten Gasmoleküle kurz vor dem Ofen und in dem Teil zwischen Ofen und Schiffchen nicht Rechnung getragen ist.

Wieweit das Absinken der Werte für die erforderliche Gasmenge auf größere Geschwindigkeit der Reaktion zwischen den beteiligten Stoffen oder auf Zu- bzw. Abnahme der Konzentration an dem gemutmaßten Zwischenprodukt zurückzuführen ist, muß z. Z. dahingestellt bleiben. Die vorliegenden Feststellungen müssen noch durch solche über die in dem Gasstrom vor und hinter dem Reaktionsraum enthaltene Menge SO_2 (bzw. $SO_2.O_2$) ergänzt werden, wie es auch notwendig ist, noch festzustellen, welchen Einfluß es hat, wenn die erhitzte Gasmischung über einen Katalysator für die SO_3-Bildung geleitet wird, ehe sie zum $Ni(OH)_2$ gelangt.

Der Frage der Existenz einer Schwefeldioxyd–Sauerstoffverbindung kann noch von einem anderen Gesichtspunkt aus näher getreten werden. Da nämlich Persulfate und die Alkalisalze von Caroscher Säure mit Nickelsalz und Lauge schwarzes Nickelhydroxyd geben, liegt es (nach einer von Dr. Schuhknecht geäußerten Ansicht) nahe, die Entstehung von $Ni(OH)_3$ bei der Einwirkung einer Luft–Schwefeldioxyd-Mischung auf die Bildung von Teilchen mit peroxydartiger Sauerstoffbindung zurückzuführen, wie sie durch die Vereinigung von SO_2, O_2 und H_2O zu $O_2S\begin{matrix}\diagup O-O-H \\ \diagdown OH\end{matrix}$ zustandekommen könnte. Bei einer erneuten experimentellen Prüfung würde

demgemäß das Augenmerk darauf zu richten sein, ob durch Dichtebestimmungen oder durch refraktometrische Messungen in einer Mischung von SO_2, O_2 und H_2O-Dampf auch Molekeln von der oben angegebenen Struktur nachweisbar sind.

Man kann aus den bisher vorliegenden Beobachtungen immerhin schließen, daß das Zwischenprodukt jedenfalls nicht so instabil ist, wie von uns vermutet wurde, so daß die Wirkung auf $Ni(OH)_2$ nicht nur nicht ausbleibt, sondern sogar stärker hervortritt, wenn auch nicht in dem Maße, wie es einer Temperatursteigerung über 300° bei gleichbleibender Konzentration entsprechen würde. Dieser Umstand spricht vielmehr dafür, daß die Konzentration bei höherer Temperatur beträchtlich kleiner ist.

Leipzig, Chemische Abteilung des Phys.-chem. Instituts.

Mitteilung aus dem organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen

Über die Sachse-Mohrsche Theorie der Konfiguration des Cyclohexans und über die Anwendung der Bredtschen Regel auf das Tetrahydro-phthalsäure-anhydrid

Von **J. Bredt**

Mit 5 Figuren

(Eingegangen am 6. August 1936)

In einer neuerdings[1]) erschienenen Abhandlung: The spatial configuration of cyclohexane and its derivatives by R. D. Desai sagt der Verfasser:

„The failure to isolate the isomer forms of cyclohexane as well as of its monosubstitution derivatives is due to the fact, that the strain involved in the conversion of the boat (III) into the armchair (I) type is very small and that this change is continuous going on through the intermediate uniplanar form. As the two strainless forms of cyclohexane are easily interconvertible, it is just possible that in all the chemical reactions the ring is behaving as a strained and uniplanar ring, wich is the intermediate stage in passing from one form into the other."

Die gleiche Anschauung hatte O. Aschan schon früher vertreten[2]). Er sagt:

„Daß die Annahme Sachses mit den experimentellen Tatsachen nicht übereinstimmt, beruht wahrscheinlich, wie ich schon 1905 ausgesprochen habe, darauf, daß seine sogenannte

[1]) J. University Bombay, **2**, 219 (1934).

[2]) Naphthenverbindungen, Terpene und Campherarten 1929, S. 34.

Normalkonfiguration nur verschiedene Phasen der im Cyclohexanmolekül sich abspielenden intramolekularen Bewegungen darstellt. Wenn aber diese Konfigurationsformen Sachses nur Phasen einer Molekularbewegung sind, die zusammen einem Gleichgewicht entsprechen, so stellen sie offenbar schließlich nichts anderes dar, als das zweite Moment in der Auffassung Baeyers, nämlich daß sich sämtliche Ringatome in einer Ebene befinden."

Im Gegensatz zu dieser Annahme wies Mohr darauf hin[1]), daß zur Überführung der starren Sesselform (I) in die bewegliche Wannenform (III) und umgekehrt es genügt, die eine Hälfte des Moleküls umzuklappen (Version). In der dabei entstehenden Zwischenform liegen fünf Kohlenstoffe in einer Ebene während das sechste an seinem ursprünglichen Platz bleibt und aus der Ebene heraustritt[2]) (II).

Fig. 1 (I)

Fig. 2 (II)

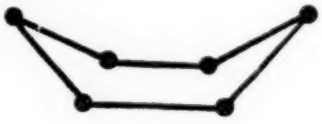


Fig. 3 (III)

Die Verzerrung der Tetraederform in dieser mittleren Lage. — der Liegesesselform — ist weit geringer als die Spannung eines eben gebauten Sechsringes. Daß dieses mittlere Gleichgewicht nicht mit dem „zentralen Moment" in der Auffassung von Baeyers identisch ist, liegt auf der Hand.

Mohr hat durch seine Hilfshypothese die spannungslosen Sachseschen Formeln mit allen bisher bekannten Tatsachen in Übereinstimmung gebracht[3]). Es ist somit unwahrscheinlich, daß bei der Version des Hexamethylenringes die ebene Form in irgendeiner Phase passiert wird.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 98, 315 (1918); vgl. Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie (2. Aufl.) Bd. 1, S. 66.

[2]) Man könnte diese Zwischenform, um beim Vergleich mit dem Mobiliar zu bleiben, als Liegesesselform bezeichnen (Bredt).

[3]) Vgl. Anschütz, Lehrbuch der organischen Chemie (12. Aufl.), Bd. II, Teil I, S. 87.

Da aber die ebene Form den Vorzug des einfachen und besonders übersichtlichen Baues hat, so kann man sie bei Konfigurationsbetrachtungen zur Erleichterung der Denkarbeit benutzen[1]).

Als indirekter Beweis für die Richtigkeit der Mohrschen Anschauung ließe sich das Norpinan anführen. Im Norpinan sind die Sesselform und die Wannenform zusammen enthalten (IV). Das Norpinan, ebenso wie das Pinan, lassen sich „umklappen", aber im Gegensatz zum Cyclohexan nur einseitig. Dabei kann als Zwischenstufe (V) die zweiseitige Liegesesselform auftreten, niemals aber die ebene Form eines der beiden, zwillingsartig verbundenen Cyclohexanringe.

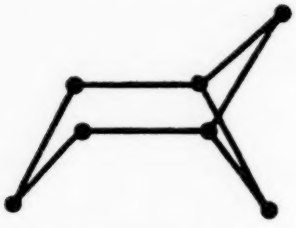


Fig. 4 (IV)

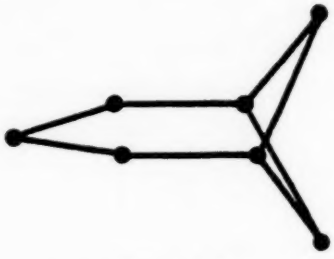


Fig. 5 (V)

Die Kohlenstoffe in der Wannenform (III) des Cyclohexans sind außerdem spannungslos zwischen zwei Endpunkten drehbar. Bei der Drehung nähern sich je zwei, an benachbarten Kohlenstoffen in cis-trans-Stellung befindliche Wasserstoffe bis zu einem bestimmten Wendepunkt, um sich alsdann wieder voneinander zu entfernen. Diese spezielle Lage (im Wendepunkt) von cis-trans-Substituenten an benachbarten Kohlenstoffatomen des beweglichen Cyclohexanringes bezeichnet Bredt[2]) als meso-trans-Stellung.

Diels und Alder[3]) machen über die Spannungsverhältnisse in bicyclischen Systemen mit aus zwei Gliedern bestehenden Brücken, folgende Angaben:

„Eine Modellbetrachtung des 1,4-Endo-äthylen-cyclohexans (a) läßt erkennen, daß in diesem die bewegliche Form (III) des

[1]) J. Bredt, Wüllnerfestschrift, S. 97. Vgl. W. Hückel, Der gegenwärtige Stand der Spannungstheorie S. 25.

[2]) Ann. Chem. **437**, 7 (1924).

[3]) Ann. Chem. **478**, 142 (1930).

Cyclohexanringes 3-mal realisiert ist. Und zwar ist für diese bewegliche Form die Normallage festgehalten, da durch die eingebaute Brücke die Drehbarkeit von C nahezu[1]) vollständig aufgehoben ist.

Nun sind nach der Vorstellung von Bredt 1:2 Dicarbonsäuren mit starren Ringsystemen in der cis-trans-Form nicht befähigt Anhydride zu bilden.

So vermögen cis-trans-Trimethylen-, cis-trans-Tetramethylen-cis-trans-Pentamethylen-dicarbonsäure[2]) und auch cis-trans-$\Delta^{3,5}$-Dihydro-o-phthalsäure nicht in Anhydride überzugehen, während sich andererseits gewisse trans-Formen an hydrierten o-Phthalsäuren leicht in meso-trans-Anhydride verwandeln."

„Die Richtigkeit der im vorstehenden kurz skizzierten Bredtschen Anschauung wird durch das Ergebnis unserer Untersuchung bestätigt." Cis-Endo-äthylen-hexahydro-phthalsäure (a) läßt sich leicht in die entsprechende trans-Säure (b) umlagern:

---

[1]) Dies. Journ. (2) **98**, 331, Anm. 1 (1918).

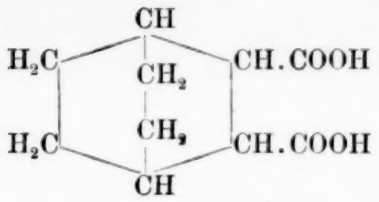
[2]) Bei Hückel: Theoretische Grundlagen der organischen Chemie. Bd. I, S. 68 (2. Auflage) heißt es:

„So entsteht aus der cis-Cyclopentan-1, 2-dicarbonsäure (Perkin, Journ. Chem. Soc., London **65**, 588 (1894) glatt ein innermolekulares Anhydrid. Aus der trans-Säure dagegen entsteht nur ein hochmolekulares Anhydrid, die in trans-Stellung befindlichen Carboxyle reagieren nicht miteinander."

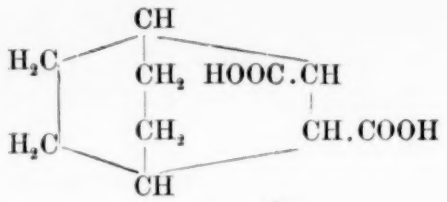
Diese Darstellung von Hückel macht den Eindruck, als ob Perkin das von ihm gewonnene zweite Anhydrid als hochmolekular angesehen hätte. Dies ist aber nicht der Fall, wie aus den eigenen Worten von Perkin hervorgeht. Perkin sagt (a. a. O., S. 980), nachdem er die Darstellung des Anhydrids eingehend beschrieben hat:

„The analogy between the dimethyl-succinic acid, the hexahydrophtalic acids and the pentamethylen-dicarboxylic acids is now complete, the only remarcable point being that whereas the anhydrides of the trans-modifications of the two first-named acids are so easely formed, trans-pentamethylen-dicarboxylic acid can only be converted into its anhydride with considerable difficulty".

An Hand des Vergleichs von diesem zweiten Perkinschen Anhydrid mit Dehydrocamphersäure-anhydrid hat dann Bredt die Schlußfolgerung gezogen, daß diese hochmolekular seien. (Ann. Chem. **437**, 9 (1924), vgl. Stereochemie von Freudenberg, S. 626.



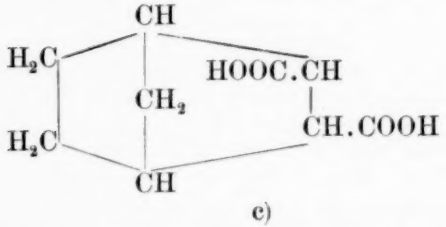
a)



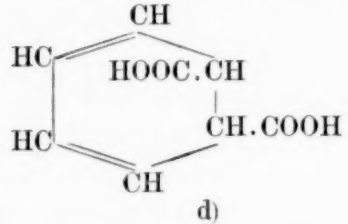
b)

„Es ist trotz vieler Versuche nicht gelungen, diese trans-Säure in ein normales Anhydrid überzuführen. wie es sich so leicht bei der trans-Hexahydro-o-phthalsäure bildet. Ebenso hat es sich als unmöglich erwiesen, die trans-Endo-methylen-hexahydro-phthalsäure (c) in ein Anhydrid zu verwandeln. In beiden Systemen ist durch die Einlagerung der Brücken die Beweglichkeit des peripheren Cyclohexanringes aufgehoben, so daß eine räumliche Annäherung der Carboxyle aus der cis-trans- in die meso-trans-Lage nicht mehr möglich ist. Damit entfällt die Voraussetzung für die Anhydridbildung in beiden Fällen."

Es ist bemerkenswert, daß die cis-trans-$\Delta^{3,5}$-Dihydro-o-phthalsäure (d) ebenso wenig wie die cis-trans-Endo-äthylen-



c)



d)

hexahydro-phthalsäure (c) ein inneres Anhydrid gibt, obgleich in beiden Verbindungen die Kohlenstoffe noch eine geringe Beweglichkeit um ihre Axen aufweisen. Der Ausschlag dieser Bewegung ist aber nicht groß genug, um die Carboxyle in die meso-trans-Stellung zu bringen[1]).

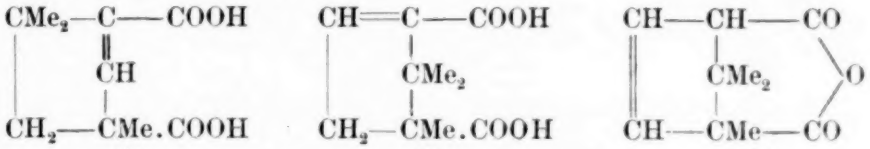
Wo kann nach der Bredtschen Regel im Anhydrid der Tetrahydro-isophthalsäure die ungesättigte Bindung **nicht** stehen?

Dehydro-isofenchosäure (A)[2]) für sich oder mit Acetylchlorid erhitzt, gibt kein Anhydrid. Behandelt man Dehydro-

[1]) Meine Angabe, Ann. Chem **437**, 8 (1924), daß der Ring in der cis-trans-$\Delta^{3,5}$-Dihydro-o-phthalsäure vollständig starr sei, ist dahin zu ändern. Br.

[2]) Toivonen, Ann. Chem. **419**, 178 (1919).

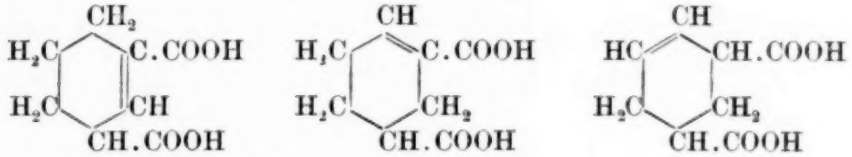
camphersäure (B) in gleicher Weise, so bildet sie ebenso wenig ein eigenes normales Anhydrid, sondern lagert sich unter Verschiebung der Doppelbindung in Iso-dehydro-campher-säure-anhydrid (C) um[1])



(A) (B) (C)

Diese Verbindungen gehorchen also der Bredtschen Regel, daß eine Doppelbindung nicht am Brückenkopf stehen kann.

Im Gegensatz dazu nimmt W. H. Perkin[2]) an, daß von den drei Tetrahydro-iso-phthalsäuren:



(D) (E) (F)

nur die Säure (D) ein Anhydrid bildet und daß die Säuren (E) und (F) beim Behandeln mit Essigsäure-anhydrid in das Anhydrid der Säure (D) umgelagert werden. Im Anhydrid der Säure (D) würde aber die doppelte Bindung am Brückenkopf liegen.

Man könnte nun zu der Annahme kommen, daß die Tetrahydro-iso-phthalsäure (D) zur Dehydro-iso-fenchosäure (A) in derselben Beziehung steht, wie die trans-Hexamethylen-1,2-dicarbonsäure zur trans-Pentamethylen-1,2-dicarbonsäure[3]) und daß durch die Beweglichkeit des Sechsringes um die Tetraederachsen hier in beiden Fällen die Anhydridbildung ermöglicht wird.

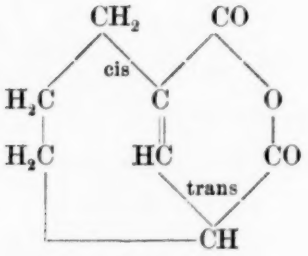
Dem widerspricht aber folgende Überlegung: Im Anhydrid der Tetrahydro-iso-phthalsäure (D^a, D^b) können zwei verschiedene ungesättigte Sechsringe, welche in cis-trans-Stellung geschlossen sind, enthalten sein, entweder der ungesättigte Hexamethylenring

[1]) Bredt, Ber. **35**, 1286 (1902); Ann. Chem. **395**, 26 (1913); **437**, 1, 13 (1924).

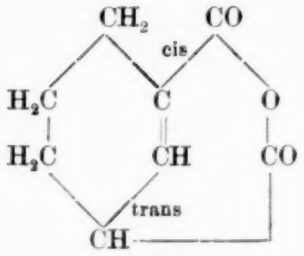
[2]) Chem. Zentralbl. **1905**, I, 1320; II, 474.

[3]) Vgl. vorstehend.

oder der ungesättigte Glutarsäure-anhydrid-ring. Die ungesättigte Bindung bedingt den cis-trans-Schluß jedes dieser beiden Ringe.

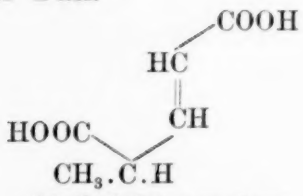


(D a)

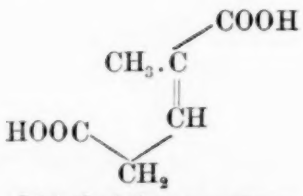


(D b)

Die Unhaltbarkeit der Formel (D a) ist früher [1]) bereits ausführlich besprochen worden. Wäre die Formel (D b) möglich, so sollten die Carboxyle der beiden Methyl-glutaconsäuren in der Fumarsäurestellung auch ein Anhydrid bilden. Das ist aber nicht der Fall.



α-Methylglutaconsäure



β-Methylglutaconsäure

Es ist daher anzunehmen, daß die Säure (D) ebenso wenig wie die Säure (A) ein innermolekulares Anhydrid bildet.

Zusammenfassung

Aus den stereochemischen Betrachtungen von Sachse-Mohr und Bredt und den experimentellen Untersuchungen der Spannungsverhältnisse in Bicyclo-heptan- und Bicyclo-octanderivaten wird

1. geschlossen, daß Cyclohexan in den verschiedenen Zwischenstufen zwischen Wannen- und Sesselform niemals die uniplanare Form annimmt,

2. abgeleitet, daß auch ein achtgliedriger, ein Sauerstoffatom enthaltender Ring mit eingliedriger Brücke in 1,5-Stellung nicht gebildet werden kann, wenn sich in der Brücke eine Doppelbindung befindet.

---

[1]) Wüllner-Festschrift. Verlag B. G. Teubner in Leipzig (1905), S. 108.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig

Über die Reineckesalze organischer Basen

Von **H. Carlsohn** und **F. Rathmann**

(Eingegangen am 19. August 1936)

Die im Jahre 1861 von Morland[1]) durch Einwirkung von Bichromat auf eine Schmelze von Ammoniumrhodanid erhaltenen eigenartigen Chromverbindungen haben in der neueren Zeit erheblich an Bedeutung gewonnen. Bei dieser Reaktion entstehen bekanntlich zwei Salze, das leichtlösliche sogenannte Reineckesalz

$$\left[Cr\begin{matrix}(SCN)_4\\(NH_3)_2\end{matrix}\right]NH_4.H_2O$$[2])

und das verhältnismäßig schwerlösliche Morlandsalz, welches das entsprechende Guanidinsalz ist. Nach neueren Untersuchungen von H. D. Dakin[3]) werden bei einer Schmelztemperatur von 160° 52—57% Reineckesalz und 33—34% Morlandsalz gebildet.

Die Feststellungen von Nordenskjöld[4]) und Christensen[5]), daß außer Guanidin auch die übrigen organischen Basen mit Reineckesäure mehr oder weniger schwerlösliche Salze bilden, sind Anlaß zu zahlreichen Untersuchungen gewesen. Fr. Hein[6]) konnte die von ihm entdeckten Chromphenylbasen mit Reineckesäure in Form gut krystallisierender Salze abscheiden. Der eine von uns[7]) untersuchte bei einer größeren Zahl von Reineckesalzen die Lichtabsorption und verschiedene Lösungsphänomene. Kapfhammer und Eck[8]) isolierten die wichtigen Eiweißabbauprodukte 1-Oxyprolin und Prolin, Kapfhammer[8]) ferner Histidin. Dieses Verfahren ist auch patentamtlich geschützt worden[9]) und kann technisch noch größere Bedeutung bekommen. Für pharmazeutische Zwecke ist Reineckesalz zum Nachweis und zur Abscheidung basischer Stoffe ebenfalls in erfolgreicher Weise verwendet worden. Man kann z. B. im Monomethylamin Beimengungen von Di- und Trimethylamin erkennen[10]).

Wir haben uns in der vorliegenden Abhandlung mit der von Christensen[5]) auf Grund seiner Versuche geäußerten Ansicht, daß die Löslichkeit der Reineckesalze organischer Basen in 96%igem Alkohol von den primären bis zu den tertiären abnimmt, näher befaßt und glauben, daß die Reineckesalze noch erheblich mehr an Bedeutung gewinnen werden, wenn die vielseitigen, zum Teil überraschenden Lösungsphänomene der Reineckesalze — nicht nur in Alkohol, sondern in möglichst vielen Lösungsmitteln — völlig aufgeklärt worden sind.

Die seinerzeit gelegentlich von Fr. Hein[11]) gemachte Beobachtung, daß das Kalium–Reineckesalz durch Essigester nahezu quantitativ aus wäßriger Lösung ausgeschüttelt werden kann, ist bereits vor einigen Jahren von dem einen von uns[7]) ausführlich untersucht worden. Es zeigte sich, daß diese Eigenschaft sehr vielen Reineckesalzen zukommt. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse haben die Existenz gemischter Wasser–Essigester-Solvate der Reineckesalze außerordentlich wahrscheinlich gemacht. Inzwischen hat der eine von uns weiter festgestellt[12]), daß sich auch andere in Wasser schwerlösliche Lösungsmittel, wie Butylacetat, analog wie Essigester verhalten.

Aus diesen Gründen haben wir das Verhalten der Reineckesalze nicht nur in einfachen, sondern auch in gemischten Lösungsmitteln, vor allem in Alkohol–Wasser, Essigester–Wasser und Aceton–Wasser untersucht[13]).

Wir stellten zunächst qualitativ das Verhalten von etwa 30 Reineckesalzen organischer Basen, welche zum großen Teil noch nicht bekannt waren, in etwa 20 verschiedenen Lösungsmitteln fest. Die Ergebnisse lassen sich kurz, wie folgt, zusammenfassen: Ketone und Pyridin sind die besten Lösungsmittel. Eine größere Zahl der Salze löst sich auch sehr gut in Nitromethan, Methyl- und Äthylalkohol. Einige lösen sich in Essigester, nur wenige dagegen in n-Butylalkohol, i-Amylalkohol, Wasser und Eisessig. Unlöslich sind sie alle in Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Äther, Benzol und Ligroin.

Die quantitativen Bestimmungen der Löslichkeit sind in einem Thermostaten bei 12° durchgeführt worden. Zur Analyse wurde ein bestimmter Teil der Lösung durch Kochen mit 2-normaler Natronlauge zersetzt. Das abgeschiedene Chrom-

hydroxyd wurde abfiltriert und im Filtrat das Rhodanid in üblicher Weise argentometrisch bestimmt. In der gleichen Weise wurde auch die Zusammensetzung erstmalig dargestellter Salze ermittelt.

Löslichkeit in Alkohol–Wasser

Während sich die Angaben von Christensen[5]) auf 96%igen Alkohol beziehen, haben wir, um gleichzeitig den Einfluß des Wassers kennen zu lernen, unsere Bestimmungen in 80%igem Alkohol ausgeführt. Hierbei zeigen allerdings nur die Salze der Methyl- und Äthylreihe die von Christensen gefundene Abnahme der Löslichkeit. In der Propylreihe ergeben sich wesentliche Abweichungen. Das Tripropylsalz hat etwa die gleiche Löslichkeit wie das Monopropylsalz, und das Dipropylsalz löst sich etwa doppelt so stark wie das Monopropylsalz.

Tabelle 1

Löslichkeit verschiedener Alkylamin-Reineckesalze in 80%igem Äthylalkohol bei 12°

	primär	sekundär	tertiär	quarternär
CH_3-Amine	3,1	0,6	0,09	0,05 g/100 ccm Lösung
C_2H_5-Amine	2,3	1,2	0,6	0,11
C_3H_7-Amine	2,8	5,5	2,9	0,9
i-C_8H_{11}-Amine	8,4	3,5	0,9	1,1

Löslichkeit in Essigester–Wasser

Die Tatsache, daß zahlreiche Reineckesalze aus Wasser durch Essigester ausgeschüttelt werden können, ist deshalb so merkwürdig, weil sich manche dieser Salze in wasserfreiem Essigester und viele in Wasser gar nicht oder sehr schwer lösen. Sie lassen sich sogar vielfach umso leichter ausschütteln, je schwächer ihre Hydratbildung in Wasser ist[7, 14]). Besonders charakteristisch zeigt sich das bei dem in Wasser schwerlöslichen Caesiumsalz, welches aus der wäßrigen Suspension durch Essigester sehr leicht und quantitativ ausgeschüttelt werden kann. Da, wie erwähnt, dieses eigenartige Verhalten der Reineckesalze auf deren Fähigkeit, gemischte Solvate zu bilden — im vorliegenden Falle Essigester–Wasser-Solvate —, zurückzuführen ist, wird auch die Löslichkeit der Reineckesalze in Essigester durch Wasserzusatz beeinflußt.

Wir untersuchten die Löslichkeit des $[N(C_3H_7)_4]$-Reineckesalzes in verschiedenen Essigester–Wasser-Mischungen bei 12°. Auf Grund von Vorversuchen war zunächst festgestellt worden, daß bei dieser Temperatur 10 ccm Essigester etwa 0,35 ccm Wasser aufnehmen können. Die Lösung enthält dann 3,8% Wasser. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

Löslichkeit von $[N(C_3H_7)_4]$-Reineckesalz bei 12° in Essigester–Wasser-Mischungen

Wassergehalt	0	0,5	1,1	1,6	2,2	2,7	3,2	3,8%
Löslichkeit	27,5	27,0	26,4	21,6	19,6	21,0	23,2	25,5 Millimol/100 ccm

Es ergibt sich somit die merkwürdige Tatsache, daß die Löslichkeit bei 2,2% Wassergehalt ein Minimum durchläuft. Weitere Untersuchungen hierüber werden in Kürze veröffentlicht.

Löslichkeit in Aceton–Wasser

Ausführlich haben wir die eigenartigen Löslichkeitsverhältnisse in Aceton–Wasser-Mischungen untersucht. Bei allen Salzen wächst die Löslichkeit in Aceton mit steigendem Zusatz von Wasser, erreicht ein Maximum und nimmt bei weiterem Zusatz von Wasser wieder ab. Die günstigen Löslichkeitsverhältnisse der Reineckesalze in Aceton sind offenbar bedingt[14]) durch eine besonders große Lyophilie des Reineckekomplexes zu Aceton, die vielleicht auf die SCN-Gruppen zurückzuführen ist. Die Resultate sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Von Bedeutung erscheint uns der Vergleich der Löslichkeit der Reineckesalze in wasserfreiem Aceton mit der Löslichkeit, welche maximal durch Wasserzusatz zu erreichen ist. Den Unterschied zwischen beiden drücken wir in Prozenten der Löslichkeit in wasserfreiem Aceton aus und nennen den Wert „maximalen Löslichkeitszuwachs“. Der Wert für die Löslichkeit in wasserfreiem Aceton gibt gewissermaßen an, wie groß die Lyophilie des betreffenden Salzes zu Aceton ist. Der „maximale Löslichkeitszuwachs“ gibt Auskunft über die Größe der Hydrophilie.

Die Tab. 4 läßt erkennen, wie die Löslichkeit des Ammoniumsalzes in Aceton durch Substitution eines H-Atoms der NH_4-Gruppe gesteigert wird. Am geringsten ist die

Tabelle 3

Löslichkeit von Reineckesalzen organischer Basen in Aceton–Wasser bei 12°

Tabelle 3

Löslichkeit von Reineckesalzen organischer Basen in Aceton–Wasser bei 12°

	0	5	10	15	20	30	40	50	60	70	75	80	90	100 %	Wassergehalt / Millimol / 100 ccm
Glykokoll*)	95	—	123,3	130	—	140	—	100,2	—	—	49,5	—	—	13,6	
Diisoamylamin	112	—	119	118	114	21—65 % Entmischung				1,8	1,5	0,7	0,6	0,1	
Dipropylamin	111	116	119	118	108	99	35—70 % Entmisch.				7,7	3,4	—	0,75	
Tripropylamin	91	95,2	104	102	97,3	25—65 % Entmischung				2,1	1,3	0,7	—	0,4	
Triisoamylamin	78,6	—	95	91,1	82,2	20–56 % Entmisch.			1	0,5	—	0,3	—	—	
Methylanilin	73,4	—	89,2	94,6	90,9	69,2	—	28	—	—	4,4	—	0,5	0,4	
Ammonium-*)	16,7	22,9	68,2	83,1	83,1	87,6	77	68,2	—	—	27,3	—	8,5	7,9	
Isoamylamin	81	—	87,8	86	78,5	20—70 % Entmischung				5,9	—	3,0	—	2,3	
Anthranilsäure*)	73	—	85,5	87,8	80,6	70,0	65,8	54,5	—	—	9,6	—	2	1,5	
Propylamin	79,5	86,1	87,5	88,5	85	77,6	58,4	43,4	—	—	—	2,6	—	0,6	
Anilin	81	81,1	85,2	84	61	67	51,5	28,4	17,2	—	3,2	1,5	0,7	0,4	
Triäthylamin	68,9	—	77,3	80	72,9	55	39	21,8	—	—	—	0,9	0,6	0,3	
Tetrapropylammonium-	62,3	70,4***)	67	61	51,5	—	—	7,5	—	—	—	0,25	—	0	
Äthylamin	33,6	—	56	73,1	68,5	54	35,1	27,2	—	—	—	4,5	1,6	1,2	
Diäthylamin	55	—	70	70,5	65,5	56	43	26,6	—	—	—	17,2	8,0	4	
Kalium-	23,5	49,5	57,1	58,9	55,3	46,7	—	—	—	—	11,4	—	—	7,2	
Dimethylanilin	43	54,1	56,7	55,5	49,3	36	23,8	8,8	4,2	—	0,5	0,3	0	0	
Methylamin	19,8	41,8	50**)	44,7	43,5	34,1	26,6	20,5	—	—	—	8,5	—	7,5	
Acetanilid	16,2	37,6	46,8	51	52,5	51	42,4	33,5	—	—	6,3	3,3	1,2	0,8	
Benzidin	16,8	—	22,3	31	27,3	25,2	17,3	9,6	—	—	0,8	—	0,09	—	
Piperidin*)	15,2	28,3	30,9	30	29,3	19,6	14,2	7,7	—	—	0,6	—	1,2	0,6	
Pyridin*)	13,8	19	22,4	25,1	22,9	17	9,8	4,9	—	—	1	—	—	0,3	
Guanidin	9,1	14,5	17	18,9	18,6	13,5	8,5	7,1	—	—	1,5	—	0,5	0,3	
Trimethylamin	5,2	10,1	11,7	14,2	13,3	9,7	6,7	3,2	—	—	—	—	—	0	
Tetraäthylammonium-	8,7	9,5	9,4	9,0	7,8	—	—	1,6	—	—	0,1	—	—	0	
Methylpyridonium-	4,6	5,7	6,4	6,2	5,6	—	—	1,2	—	—	—	—	—	0	
Dimethylamin*)	0,98	1,34	2,21	2,3	3,75	1,78	1,6	1,73	—	—	—	—	—	0,29	
Tetramethylammonium-	1,02	1,29	1,6	1,84	1,74	1,43	1,02	0,56	0,25	—	0,07	0,03	0	0	

*) Einige Salze enthalten etwas Wasser in sehr fester Bindung: Glykokoll-, Piperidin-, Pyridinsalz je etwa $^1/_2$ Mol, NH_4- und Anthranilsäuresalz je etwa 1 Mol. Der Wassergehalt von Dimethylaminsalz ist noch nicht völlig geklärt.

**) Maximum: 51,5 bei 13,5 %.

***) Maximum: 73,9 bei 7 %.

Steigerung in den untersuchten Fällen bei Einführung der CH_3-Gruppe, am größten bei der $CH_2.COOH$-Gruppe. Der maximale Löslichkeitszuwachs ändert sich mit Ausnahme des

Tabelle 4

Einfluß der Substituenten auf die Löslichkeit der Reineckesalze organischer primärer Basen, in Aceton–Wasser

Reineckesalz von	Löslichkeit in Aceton bei 12° in Millimol/100 ccm	Maximaler Löslichkeitszuwachs bei Wasserzusatz in %
Glykokoll	95	58
Anilin	81	5
Isoamylamin	81	8
Propylamin	79,5	12
Anthranilsäure	73	20
Äthylamin	33,6	118
Methylamin	19	153
Ammonium	16	425

Glykokollsalzes im umgekehrten Sinne. Man kann daher schließen, daß bei zunehmender Lyophilie des betreffenden Reineckesalzes zu Aceton dessen Hydrophilie abnimmt. Das Glykokollsalz bildet jedoch eine Ausnahme, die uns sehr wichtig erscheint. Hier entspricht einer großen Lyophilie auch eine große Hydrophilie. Auf diese Beobachtung soll in einer der nächsten Abhandlungen eingegangen werden.

Über die Veränderung der Lyophilie zu Aceton und der Hydrophilie bei mehrfacher Substitution von H-Atomen in der NH_4-Gruppe unterrichtet Tab. 5.

Die Ergebnisse deuten auf ungleichmäßige Veränderungen in den verschiedenen Gruppen hin. In der Methylreihe zeigt das Monomethylsalz, in der Äthylreihe das Triäthylsalz, in der Propylreihe das Dipropylsalz und in der Isoamylreihe das Diisoamylsalz die größte Löslichkeit in Aceton. Die Hydrophilie dagegen ist am kleinsten bei Tetramethyl-, Tetraäthyl-, Dipropyl- und Diisoamylsalz.

Es ist auch bei dieser Zusammenstellung deutlich zu sehen, daß die Lyophilie zu Aceton von den Methylsalzen über die Äthylsalze zu den Propyl- und Isoamylsalzen zunimmt und die Hydrophilie abnimmt.

Bei Einführung verschiedener Substituenten in die NH_4-Gruppe ergibt sich folgendes (Tab. 6).

Tabelle 5

Einfluß der Substituenten auf die Löslichkeit der Reineckesalze organischer Basen bei mehrfacher Substitution in Aceton/Wasser

Reineckesalz von	Löslichkeit in Aceton bei 12° in Millimol/100 ccm	Maximaler Löslichkeitszuwachs bei Wasserzusatz in %
Monomethylamin . . .	19,8	153
Trimethylamin	5,3	168
Tetramethylammonium	1,02 (16°)	80
Dimethylamin	0,98	279
Triäthylamin	68,9	16
Diäthylamin	55	29
Äthylamin	33,6	118
Tetraäthylammonium .	8,7 (16°)	8
Dipropylamin	111	8
Tripropylamin	91	12
Monopropylamin . . .	79,5	12
Tetrapropylammonium	68,8 (16°)	14
Tetrapropylammonium	62,3	17
Diisoamylamin	112	7
Monoisoamylamin . . .	81	8
Triisoamylamin	78,6	21

Tabelle 6

Einfluß verschiedener Substituenten in der NH_4-Gruppe auf die Löslichkeit eines Reineckesalzes in Aceton–Wasser

Reineckesalz von	Löslichkeit in Aceton bei 12° in Millimol/100 ccm	Maximaler Löslichkeitszuwachs bei Wasserzusatz in %
Anilin	81	5
Methylanilin	73,4	30
Dimethylanilin	43	32
Pyridonium	13,8	82
Methylpyridonium . .	4,6	40

Die Substitution der H-Atome durch CH_3-Gruppen in der NH_2-Gruppe von Anilin setzt dessen Lyophilie zu Aceton herab und erhöht die Hydrophilie.

Die Einführung von Methyl im Pyridonium-Reineckesalz setzt jedoch sowohl die Lyophilie zu Aceton als auch die Hydrophilie herab.

Als weitere charakteristische Größe tritt die Lage des Maximums der Löslichkeit in Aceton–Wasser-Mischungen auf.

Die Lage des Maximums ist bedingt durch das Ergebnis der Wirkung von Aceton und Wasser auf das betreffende Reineckesalz. Offenbar ist die Löslichkeit des Hydrates eines Reineckesalzes in Aceton größer als die des wasserfreien Salzes. Auf der andern Seite scheinen die gemischten Solvate in Wasser nicht beständig zu sein. Im Maximum liegt die für die Löslichkeit günstigste Aceton–Wasser-Mischung vor. Das Maximum liegt in den meisten Fällen zwischen 10 und 15 % Wassergehalt. Abweichungen hiervon können durch sehr große bzw. sehr kleine Stabilität der gemischten Solvate der Salze erklärt werden. Das gilt vor allem für das Glykokollsalz und das Ammoniumsalz mit einem Maximum bei etwa 30 %, bzw. für das $[N(C_2H_5)_4]$-Salz mit 5 % und das $[N(C_3H_7)_4]$-Salz mit 5 % (bei 16°) und mit 7,5 % (bei 12°).

Von weiterer Bedeutung für die eigenartigen Löslichkeitsverhältnisse ist schließlich noch das Auftreten einer Entmischung bei Di- und Tripropylammoniumsalz und Mono-, Di- und Triisoamylammoniumsalz, die auch wieder auf eine besonders ausgeprägte Lyophilie dieser Salze zu Aceton zurückzuführen ist.

Ergebnis und Ausblick

Die Untersuchung einer größeren Zahl von Reineckesalzen organischer Basen in einfachen und gemischten Lösungsmitteln hat ergeben, daß es für Verhalten, Abscheidung und Trennung organischer Basen außerordentlich wichtig ist, die vielseitigen und eigenartigen Lösungsphänomene dieser Reineckesalze durch systematische Versuche aufzuklären. Da lyophile Eigenschaften einzelner Atomgruppen einer Base von großem Einfluß auf die Löslichkeit des entsprechenden Reineckesalzes sind, erscheint es möglich, die Ergebnisse solcher Löslichkeitsuntersuchungen auch bei der Konstitutionsaufklärung organischer Basen erfolgreich verwerten zu können.

Literatur

1. Morland, Quart. J. Chem. soc. **13**, 252 (1861); Chem. Zentralbl. **1861**, 543.
2. Reinecke, Ann. Chem. **126**, 113 (1863).
3. H. D. Dakin, Organic Syntheses **15**, 74 (1935).
4. Nordenskjöld, Ztschr. anorg. Chem. **1**, 126 (1892).

5. Christensen, Journ. prakt. Chem. **45**, 356 (1892).
6. Fr. Hein, Ber. **54**, 1905 (1921).
7. H. Carlsohn, Dissertation Leipzig 1924; A. Hantzsch u. H. Carlsohn, Ztschr. anorg. Chem. **156**, 200 (1926).
8. Kapfhammer u. Eck, Ztschr. physiol. Chem. **170**, 294 (1927); Kapfhammer, ebenda **173**, 245 (1928).
9. Kapfhammer, DRP. Nr. 479831 vom 25. April 1926.
10. A. Dansi, L. Mamoli u. B. Ciocca, Ann. Chim. applicata **22**, 561 (1932).
11. Privatmitteilung.
12. Noch nicht veröffentlicht.
13. F. Rathmann, Dissertation Leipzig, 1930.
14. Vgl. hierzu N. R. Dhar, Ztschr. anorg. Chem. **155**, 42 (1926).

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig

Die Reineckesalze heterocyclischer Basen

Von **H. Carlsohn** und **P. Neumann**

(Eingegangen am 19. August 1936)

Während die Abscheidung einzelner Teerbasen mit Hilfe hierzu geeigneter Reagenzien, insbesondere komplexer Säuren, bekanntlich in vielen Fällen ohne weiteres durchführbar ist, stößt die Trennung der erhaltenen Ausfällungen im allgemeinen auf Schwierigkeiten. Trotzdem würden Verfahren, Basen auf diesem Wege voneinander trennen zu können, erhebliche Bedeutung besitzen. Wir haben daher in Fortsetzung der Arbeiten über Reineckesalze[1]) die alten Beobachtungen von Nordenskjöld[2]) und Christensen[3]), wonach auch Pyridinbasen und Alkaloide mit Reineckesäure unlösliche Salze bilden, wieder aufgegriffen.

Schon vor einigen Jahren hat der eine von uns[4]) die analytische Bestimmung von Pyridin mit Reineckesäure erfolgreich durchführen können.

Die Tetrarhodanatodiamminchromisäure und ihre Salze sind offenbar in teils schwächerem, teils stärkerem Maße befähigt, mit Lösungsmitteln (vor allem mit Aceton) lockere Verbindungen einzugehen, so daß im Gegensatz zu anderen Fällungsmitteln ein mehr oder weniger spezifisches Verhalten solcher Reineckesalze in organischen Lösungsmitteln zu erwarten ist. Dies kann zur Folge haben, daß Trennungen der Basen–Reineckesalze und damit der Basen durch geeignete Anwendung verschiedener Lösungsmittel möglich sind.

Die Methoden zur Bestimmung und zur Abscheidung von Basen und Alkaloiden spielen unter anderem auf dem Gebiete der Arznei-, der Schädlingsbekämpfungs- und der Netzmittel eine wichtige Rolle. H. Willstaedt[5]) konnte in 1 ccm Lösung

0,1 mg Novocain, 0,07 mg Percain, 0,33 mg Pantocain und 0,1 mg Tutocain mit Hilfe der Reineckesäure erkennen. L. Rosenthaler[6]) hat erneut die gleiche Substanz als Alkaloidreagens vorgeschlagen. In allen diesen Fällen ist jedoch unter den angegebenen Bedingungen nur eine Abscheidung, aber keine Trennung der Basen möglich.

Reineckesalze der Teerbasen

Von den Teerbasen sind bereits von Christensen[3]) das Pyridin-, Picolin- und Chinolinsalz dargestellt und analysiert worden. Der eine von uns[4]) ermittelte die genaue Zusammensetzung des Pyridinsalzes und bestimmte mit Rathmann[1]) dessen Löslichkeit in Aceton–Wassermischungen. Nunmehr haben wir einige weitere Reineckesalze heterocyclischer Basen dargestellt, analysiert und deren Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt. Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Bemerkungen zur Darstellung und zur Analyse der Reineckesalze

Die durch Zugabe wäßriger, schwach salzsaurer Lösungen der Basen–Hydrochloride zu essigsauren Ammonium–Reineckesalzlösungen gefällten Reineckesalze wurden meist nochmals in Aceton gelöst, durch Zusatz von Wasser wieder abgeschieden und getrocknet.

Zur Analyse (Ermittlung des Rhodangehaltes) zersetzten wir 0,1—0,2 g Reineckesalz durch Erhitzen mit 5%iger, chlorfreier Natronlauge, säuerten das nach Abfiltrieren des ausgeschiedenen Chromhydroxyds erhaltene Filtrat mit Salpetersäure an und bestimmten das Rhodan argentometrisch.

Zur Feststellung der bei den Löslichkeitsversuchen gelösten Mengen Reineckesalz wurden je nach der Konzentration 1—10 ccm der im Thermostaten aufbewahrten, gesättigten Salzlösungen mit Natronlauge zersetzt, und der Rhodangehalt ermittelt. Durch Umrechnen ergaben sich dann die in Lösung gegangenen Mengen Reineckesalz.

Unlöslich sind die Teerbasensalze in Ligroin, Hexan, Tetrachlorkohlenstoff, Isoamylalkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff.

Allgemein nimmt bei Pyridinbasen die Löslichkeit der Reineckesalze in allen untersuchten Lösungsmitteln mit der Zahl der eingeführten CH_3-Gruppen zu.

Rhodangehalt der Reineckesalze einiger Teerbasen

	% CNS		
	ber. *)	gef.	
2,4-Dimethyl-pyridin	54,47	54,45	54,06
2,6-Dimethyl-pyridin	54,47	54,76	54,82
2,4,6-Trimethyl-pyridin	52,74	52,88	52,66
Chinolin[8])	51,80	51,30	51,50
Isochinolin	51,80	51,32	51,55
1-Methyl-chinolin (Chinaldin)	50,23	50,20	49,85

*) Die Werte sind für die wasserfreien Verbindungen aus 1 Mol Teerbase und 1 Mol Reineckesäure berechnet.

Löslichkeit (g/100 ccm) der Reineckesalze einiger Teerbasen bei 20°

	Lösungsmittel			
	H_2O	C_2H_5OH	$(CH_3)_2CO$	$CH_3.CO_2.C_2H_5$
2,4-Dimethyl-pyridin	0,03	0,17	29,8	0,69
2,6-Dimethyl-pyridin	—	0,13	20,4	0,39
2,4,6-Trimethyl-pyridin	0,13	0,82	39,5	13,10
Chinolin	0,01	0,03	4,4	0,05
Isochinolin	0,01	0,03	5,3	0,05
1-Methyl-chinolin	0,02	0,08	19,9	0,24

	Lösungsmittel		
	Methyl-alkohol	Isopropyl-alkohol	n-Butyl-alkohol
2,4-Dimethyl-pyridin	1,76	0,10	0,06
2,4,6-Trimethyl-pyridin	4,11	0,23	0,10
Chinolin	0,20	0,03	unl.
1-Methyl-chinolin	0,60	0,05	0,03

Das gleiche gilt auch für Chinolin- und Isochinolin-Salz. Chinolin- und Isochinolin-Reineckesalz haben eine dem Pyridinsalz entsprechende Löslichkeit. Mit Einführung einer Methylgruppe (Chinaldin) steigt auch hier die Löslichkeit.

Das unterschiedliche Verhalten der verschiedenen Methylpyridine ist besonders charakteristisch in Essigester. Die Löslichkeitsdifferenzen sind hier so groß, daß man Collidin durch Essigester-Extraktion von den übrigen Methylpyridinen weitgehend trennen kann.

Reineckesalze der Alkaloide

Christensen[3]) ermittelte die Zusammensetzung der Reineckesalze der Alkaloide: Morphin, Chinin, Strychnin, Pilocarpin, Cocain, Atropin und Hyoscyamin.

Wir haben einige weitere Alkaloidverbindungen hergestellt. Die Zahl der angelagerten Reineckesäure-Moleküle entspricht der Zahl der tertiären Stickstoffatome. Die folgende Tabelle enthält die analytischen Ergebnisse der von uns dargestellten Alkaloid-Reineckesalze.

	Zahl der N-Atome	Zusammensetzung	% CNS			% Cr	
			ber.	gef.		ber.	gef.
Narkotin	1	1 B, 1 R, 1 H_2O	30,95	30,55	30,67	6,93	7,09
Papaverin	1	1 B, 1 R	35,27	35,03	—	7,90	7,89
Nikotin	2	1 B, 2 R, 1 H_2O	56,74	56,56	56,67	12,70	12,69
Cinchonin	2	1 B, 2 R, 1 H_2O	48,86	48,79	48,38	10,94	11,10
Kodein	1	1 B, 1 R, 1 H_2O	36,49	36,16	36,08	8,17	8,18

(B = 1 Mol Base, R = 1 Mol Reineckesäure)

Weiterhin bestimmten wir bis jetzt noch die Löslichkeit des Nikotin–Reineckesalzes in einigen Lösungsmitteln bei 20°. Diese beträgt (g/100 ccm) in:

Wasser	Äthylalkohol	Essigester	Aceton
0,065	0,02	0,065	23,5

Auch hier zeigt sich eine beträchtliche Löslichkeit in Aceton.

Ergebnis

Wir glauben bereits auf Grund dieser Befunde schließen zu dürfen, daß auch bei den Reineckesalzen der heterocyclischen Basen, infolge ihrer spezifischen Löslichkeitsverhältnisse, bei Verwendung geeigneter Lösungsmittel oder deren Mischungen eine Trennung dieser Salze durchgeführt werden kann. Damit würde die Reineckesäure in stärkerem Maße als bisher zur Auffindung und Isolierung von biochemischen Abbauprodukten sowie von unbekannten Naturstoffen oder zu technischen Analysen dienen können. Gelegentlich wird sich die Reinecke-

säure auch bei der Konstitutionsaufklärung noch nicht genügend erforschter Alkaloide als brauchbar erweisen.

Der Justus Liebig-Gesellschaft danken wir dafür, daß sie dem einen von uns die Durchführung dieser Arbeit ermöglicht hat.

Literatur

1. Vgl. vorhergehende Arbeit in dieser Zeitschrift.
2. Nordenskjöld, Ztschr. anorg. Chem. **1**, 126 (1892).
3. Christensen, Journ. prakt. Chem. **45**, 356 (1892).
4. Carlsohn, Über eine neue Klasse von Verbindungen des positiv einwertigen Jods, Leipzig 1932, S. Hirzel.
5. H. Willstaedt, Biochem. Z. **269**, 182 (1934).
6. L. Rosenthaler, Arch. Pharm. und D. Pharm. Ges. **265**, 319 (1927).

Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Köln

Über Isatosäure-diazid

Von **August Darapsky** und **Bernhard Gaudian**[1])

(Eingegangen am 11. August 1936)

Vor einigen Jahren beschrieben Lindemann und Schultheis[2]) das Phthalsäure-diazid (I). Sie gingen dabei, analog der Gewinnung von Zimtsäure-azid nach Forster[3]), von symmetrischem Phthalyl-chlorid aus und setzten dieses mit Natriumazid um. Gleichzeitig hatten auch wir, aber unter etwas anderen Bedingungen, dieselbe Reaktion näher untersucht: Während Lindemann und Schultheis unter starker Kühlung zu einer Lösung von symmetrischem Phthalyl-chlorid in Aceton eine wäßrige Lösung von Natriumazid zutropfen ließen, schüttelten wir bei Zimmertemperatur das gegen Wasser verhältnismäßig beständige Chlorid selbst mit der wäßrigen Natriumazidlösung; dabei traten einerseits lebhafte Stickstoffentwicklung, andererseits intensiver Geruch nach Stickstoffwasserstoffsäure auf. Aus dem anfangs klebrigen Produkt entstand schließlich ein fester Körper, der aus Alkohol in schönen, langen Nadeln vom Schmp. 101° krystallisierte und die empirische Formel $C_8H_5O_2N_7$ besaß. Bei der näheren Untersuchung erwies sich die so erhaltene Verbindung als Isatosäure-diazid (IV).

In welcher Weise kommt nun diese merkwürdige Bildung von Isatosäure-diazid aus symmetrischem Phthalyl-chlorid und Natriumazid zustande? Vermutlich entsteht auch hier zunächst in normaler Weise Phthalsäure-diazid (I), das aber sofort weiter

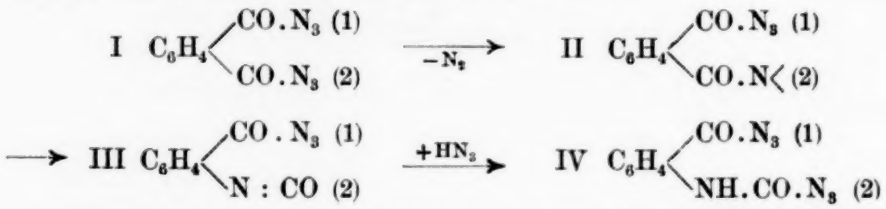
---

[1]) Vgl. Bernhard Gaudian, „Über Isatosäurediazid". Inaug.-Diss. Köln 1928. Druck von Rob. Hesse & Co., Magdeburg. Experimentell abgeschlossen Ende Winter-Semester 1927/28.

[2]) Ann. Chem. **464**, 240 (1928). Eingelaufen am 22. Mai 1928.

[3]) Journ. chem. Soc., London **95**, 437 (1909).

1 Mol. Stickstoff verliert und unter halbseitiger Umlagerung des Restes (II) in Isocyanato-2-benzoylazid (III) übergeht. Gleichzeitig wird ein Teil des Phthalyl-chlorids durch das vorhandene Wasser verseift, und die so entstehende Phthalsäure und Salzsäure machen aus dem Natriumazid Stickstoffwasserstoffsäure frei; letztere lagert sich endlich an die Isocyanatogruppe an unter Bildung von Isatosäure-diazid (IV):



Daß eine derartige Anlagerung von Stickstoffwasserstoffsäure an Cyansäure selbst möglich ist, haben zuerst Hantzsch und Vagt[1]) gezeigt, die aus einer angesäuerten Lösung von Kaliumcyanat mit Stickstoffwasserstoffsäure Carbaminsäure-azid erhielten. Eine ähnliche Beobachtung machte später der eine von uns[2]) bei der Zersetzung von Schleimsäure-diazid mit Alkohol. Hierbei entstand neben anderen Körpern, auf die nicht weiter eingegangen werden soll, gleichfalls Carbaminsäure-azid, dessen Bildung von Schroeter[3]) dahin erklärt wurde, daß das Schleimsäure-diazid als α-Oxysäureazid Isocyansäure und als γ-Oxysäureazid gleichzeitig Stickstoffwasserstoffsäure abspaltet. Isocyansäure und Stickstoffwasserstoffsäure treten dann zu Carbaminsäure-azid zusammen:

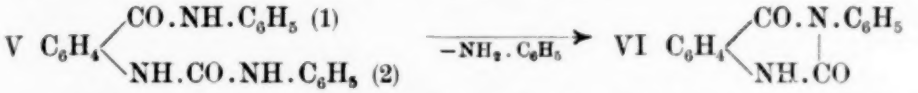
$$NH:CO + HN_3 \longrightarrow NH_2.CO.N_3$$

Daß der von uns auf obige Weise aus Natriumazid und symmetrischem Phthalylchlorid erhaltene Körper in der Tat das Azid der Isatosäure darstellt, wurde durch eine Reihe von Reaktionen und Umsetzungen mit Sicherheit festgestellt. So gab Isatosäure-diazid zunächst beim Kochen mit verdünnter Natronlauge und nachherigem Ansäuern Anthranilsäure und Stickstoffwasserstoff, indem die bei der Verseifung zunächst entstehende freie Isatosäure sofort Kohlendioxyd abspaltete.

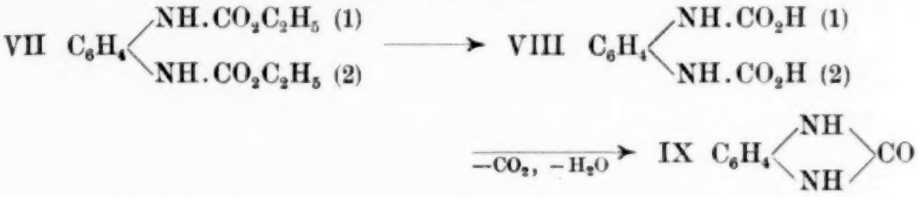
---

[1]) Ann. Chem. **314**, 361 (1901).
[2]) Darapsky, dies. Journ. (2) **94**, 291 (1916).
[3]) Dies. Journ. (2) **94**, 291 (1916).

Beim Erhitzen mit Anilin lieferte Isatosäure-diazid neben Stickstoffwasserstoffsäure das bisher noch nicht bekannte Isatosäure-dianilid (V). Dieses wird von Alkalien und verdünnten Säuren auch beim Kochen nicht verändert. Von konz. Schwefelsäure wird es nur sehr schwer und erst nach langem Stehen allmählich gespalten, dagegen verhältnismäßig leicht beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr. Hierbei entsteht unter Austritt von 1 Mol. Anilin das auf anderen Wegen zuerst von Busch[1]) und später von Paal und Weil[2]) sowie von Paal[3]) dargestellte 3-Phenyl-2,4-diketo-tetrahydro-chinazolin (VI):



Beim Kochen von Isatosäure-diazid mit absolutem Alkohol entstand unter Entwicklung von Stickstoff und Stickstoffwasserstoff o-Phenylen-diurethan (VII), das zuerst von Snape[4]) durch Erhitzen von o-Phenylen-diamin und Chlorameisensäure-äthylester erhalten wurde. Dieses Urethan wird, wie wir fanden, äußerst leicht, schon beim bloßen Erwärmen mit verdünnter Natronlauge bis zur Lösung, verseift; beim nachherigen Ansäuern mit Salzsäure verliert die wohl zunächst entstehende o-Phenylen-dicarbaminsäure (VIII) sofort Kohlendioxyd und Wasser und geht in o-Phenylen-harnstoff (IX) über.



o-Phenylen-harnstoff wurde auf anderem Wege zuerst von Rudolph[5]) dargestellt durch Erhitzen von o-Amino-phenylurethan und später von Sandmeyer[6]) aus Äthoxy-methenyl-o-phenylen-diamin durch Erhitzen mit konz. Salzsäure.

---

[1]) „Synthesen von Stickstoffkohlenstoffringen", S. 83, Habilitat.-Schrift, Erlangen 1893.

[2]) Ber. **27**, 44 (1894).

[3]) Ber. **27**, 978 (1894).

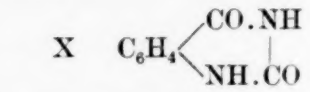
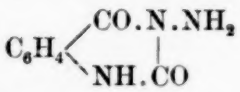
[4]) Journ. chem. Soc., London **49**, 259 (1886).

[5]) Ber. **12**, 1296 (1879).

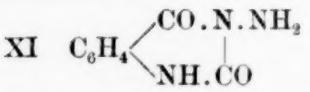
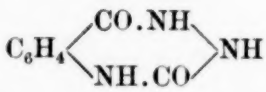
[6]) Ber. **19**, 2654 (1886).

Beim Erhitzen von Isatosäure-diazid mit Wasser bildete sich unter Entwicklung von Kohlendioxyd und Stickstoffwasserstoffsäure eine hochschmelzende, gut krystallisierende Verbindung. Da indessen hierbei, ähnlich wie bei der Zersetzung anderer Säureazide durch Wasser[1]), mehrmals äußerst heftige Explosionen eintraten, haben wir die Reaktion nicht weiter verfolgt.

Mit konz. Ammoniak lieferte Isatosäure-diazid o-Benzoylen-harnstoff oder 2,4-Diketo-tetrahydro-chinazolin (X); die zwei Azidreste treten hierbei mit je einem Wasserstoffatom des Ammoniakmoleküls als Stickstoffwasserstoffsäure aus. o-Benzoylen-harnstoff wurde auf anderen Wegen zuerst von Grieß[2]) sowie später von Abt[3]) und von Soederbaum und Wiedmann[4]) dargestellt. Ähnlich wie Ammoniak wirkt auch Hydrazinhydrat auf Isatosäure-diazid ein; statt o-Benzoylen-harnstoff entsteht hier 3-Amino-o-benzoylen-harnstoff oder 3-Amino-2,4-diketo-tetrahydro-chinazolin (XI), das auf anderem Wege, durch Erhitzen von 2,4-Diketo-tetrahydro-chinazolin mit Hydrazinhydrat, bereits von Kunckell[5]) erhalten wurde.

X  XI 

Der so aus Isatosäure-diazid und Hydrazinhydrat entstehenden Verbindung können a priori zwei Formeln (XI bzw. XII) zukommen:

XI  bzw. XII 

Daß die von uns erhaltene Substanz entsprechend Formel XI in der Tat eine an ein Ringstickstoffatom gebundene freie Aminogruppe enthält, folgt mit Sicherheit aus ihrem Verhalten gegenüber salpetriger Säure; hierbei entsteht nämlich unter gleichzeitiger Entwicklung von Stickoxydul o-Benzoylen-harnstoff (X).

---

[1]) Vgl. Curtius, dies. Journ. (2) **87**, 528 (1913).
[2]) Ber. **2**, 415 (1869).
[3]) Dies. Journ. (2) **39**, 141 (1889).
[4]) Ber. **22**, 2939 (1889).
[5]) Ber. **38**, 1212 (1905); **43**, 1021 (1910).

Beschreibung der Versuche

Isatosäure-diazid (IV)

4 g käufliches Natriumazid (Dr. F. Raschig) wurden in 25 ccm Wasser gelöst und 4 g symmetrisches Phthalyl-chlorid, das nach der Vorschrift von Ott[1]) dargestellt war, hinzugefügt. Das Ganze wurde in einer Flasche 4—5 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Die Flasche war seitlich mit einem Tubus versehen, an dem ein Bunsensches Ventil angebracht war zum Abzug des während der Reaktion in reichlicher Menge sich entwickelnden Stickstoffs. Beim Schütteln bildeten sich zunächst weißliche, ölige Tröpfchen, die an der Wandung der Flasche hafteten. Nach einiger Zeit wurden diese zäher und erstarrten schließlich teils zu spitzen Körnern, teils zu Kugeln. Nach Beendigung der Reaktion wurde das weiße Produkt abgenutscht, mehrmals mit Wasser gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Ausbeute: 3—4 g. Die Substanz wird am besten aus wenig warmem Alkohol umkrystallisiert; die so erhaltenen langen, weißen Nadeln zeigten den Schmp. 101°. Da die Verbindung aber schon beim Kochen mit Alkohol sich zu zersetzen beginnt, ist es zur Weiterverarbeitung besser, das Rohprodukt nur mit kaltem Alkohol zu waschen. Es verliert dabei die gelbliche Farbe und wird rein weiß. Beim Erhitzen auf dem Platinblech schmilzt der Körper zuerst und verpufft dann ziemlich heftig.

Zur nachstehenden Analyse diente ein aus Alkohol umkrystalliertes Präparat:

0,1074 g Subst.: 41 ccm N (24°, 756 mm).

$C_8H_5O_2N_7$ (231) Ber. N 42,43 Gef. N 42,36.

Isatosäure-diazid ist leicht löslich in Äther, Methyl- und Äthylalkohol, etwas schwerer in Benzol und Chloroform, kaum in Benzin und Ligroin.

Verseifung. Isatosäure-diazid wurde mit verdünnter Natronlauge 3 Stunden erhitzt und die entstandene Lösung nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure eben angesäuert. Es fiel ein weißer Körper aus, der aus heißem Wasser umkrystallisiert wurde. Schmp.: 145°. Die Substanz zeigte

[1]) Ann. Chem. **392**, 274 (1912).

auch alle übrigen Eigenschaften der Anthranilsäure. Sie schmeckte süß, fluoreszierte in wäßriger und alkoholischer Lösung und gab mit Bleinitrat- und Silbernitratlösung Niederschläge.

Bei einem Versuche, Isatosäure-diazid in größeren Mengen herzustellen durch 12-stündiges Schütteln von 12 g symmetrischem Phthalyl-chlorid mit einer Lösung von 12 g Natriumazid in 100 ccm Wasser und Stehenlassen über Nacht, erhielten wir merkwürdigerweise einen anderen Körper, der bereits durch leichten Schlag und beim Erhitzen schon vor dem Schmelzen heftig explodierte. Beim Trocknen des Rohproduktes im Vakuumexsiccator erfolgte ohne ersichtliche Ursache eine verheerende Explosion, bei der nicht nur der Exsiccator völlig zertrümmert wurde, sondern die umherfliegenden Glassplitter auch die Scheiben eines etwa 8 m entfernten Schrankes durchschlugen. Wahrscheinlich lag Phthalsäure-diazid (I) vor, das nach den Beobachtungen von Lindemann und Schultheis[1]) besonders in trockenem Zustande sehr zersetzlich und explosiv ist. Die Substanz wurde von uns wegen ihrer gefährlichen Eigenschaften nicht näher untersucht.

Isatosäure-dianilid (V)

2,3 g Isatosäure-diazid (10 M. M.) wurden mit 23 g frisch destilliertem Anilin am Steigrohr auf dem Wasserbad gelinde erwärmt. Die Substanz löste sich allmählich unter Bildung von Stickstoffwasserstoffsäure auf. Dann erstarrte die gelbe Lösung plötzlich zu einem dicken Brei. Zur Entfernung des überschüssigen Anilins wurde das Reaktionsgemisch mit Wasserdampf destilliert. Das entstandene Isatosäure-dianilid blieb dabei in grauweißen Warzen zurück. Die Substanz ist in Eisessig in der Hitze löslich, etwas schwerer in heißem Alkohol; in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist sie unlöslich. Zur Reinigung rührt man das Rohprodukt am besten in der Kälte mit Eisessig an, wodurch es rein weiß wird, und krystallisiert dann noch aus heißem Alkohol um. Man erhält so kleine, filzige Nadeln vom Schmp. 222°. Ausbeute: 2—3 g.

0,1192 g Subst.: 0,3155 g CO_2, 0,0575 g H_2O. — 0,1468, 0,0824 g Subst.: 16,6 (23°, 756 mm), 9,2 (24°, 756 mm) ccm N.

---

[1]) Ann. Chem. **464**, 240, 249 (1928).

$C_{20}H_{17}O_2N_3$ (331) Ber. C 72,47 H 5,13 N 12,68
Gef. „ 72,20 „ 5,39 „ 12,61, 12,40.

Spaltung. 10 g Isatosäure-dianilid (30 M. M.) wurden mit 25 ccm konz. Salzsäure 6 Stunden im Rohr auf 200—220° erhitzt. Beim Öffnen entwich ein Gas, das, in Barytwasser geleitet, nur einen geringen Niederschlag von Bariumcarbonat ergab. Aus der braunen Lösung hatten sich Krystalle abgeschieden. Diese wurden abgenutscht und aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Die so erhaltenen farblosen Nadeln schmolzen bei 272°. Ausbeute: 5 g.

Aus dem salzsauren braunen Filtrat, in dem durch die Chlorkalkreaktion Anilin nachzuweisen war, fielen beim Eingen noch Spuren eines braunen Körpers aus, der aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert wurde und danach farblose, glimmerähnliche Blättchen vom Schmelzpunkt über 280° bildete. Die Menge war zu einer näheren Untersuchung zu gering.

Obige Substanz vom Schmp. 272° erwies sich durch Analyse und Eigenschaften als identisch mit dem auf anderem Wege zuerst von Busch[1]) und später von Paal[2]) dargestellten 3-Phenyl-2,4-diketo-tetrahydro-chinazolin (VI). Die Lösung in verdünnter Natronlauge schillerte blau-violett. Aus Eisessig krystallisierte die Substanz in Blättchen, die das von Paal[3]) angegebene charakteristische Verhalten zeigten, indem sie beim Übergießen mit Alkohol in Nadeln zerfielen.

0,1596, 0,2496 g Subst : 0,4120, 0,6464 g CO_2, 0,0668, 0,0972 g H_2O. — 0,2433, 0,2692 g Subst.: 25,8 (21°, 757 mm), 28,1 (20°, 766 mm) ccm N.

$C_{14}H_{10}O_2N_2$ (238) Ber. C 70,58 H 4,23 N 11,76
Gef. „ 70,63, 70,41 „ 4,35, 4,68 „ 11,96, 11,98.

o-Phenylen-diurethan (VII)

(Aus Isatosäure-diazid und Äthylalkohol)

4,6 g Isatosäure-diazid (20 M. M.) wurden mit 50 ccm absolutem Alkohol 3 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler zuerst gelinde, später zum Sieden erhitzt. Nach Be-

[1]) „Synthesen von Stickstoffkohlenstoffringen", Habilitat.-Schrift, S. 83, Erlangen 1893.

[2]) Ber. **27**, 44 (1894).

[3]) Ber. **27**, 978 (1894).

endigung der Stickstoffentwicklung wurde der größte Teil des Alkohols abdestilliert. Das Destillat roch stark nach Stickstoffwasserstoff und gab mit Silbernitratlösung einen weißen Niederschlag von Silberazid. Die eingeengte alkoholische Lösung roch fruchtartig wie nach Stachelbeeren. Nach völligem Eindunsten hinterblieb eine sirupartige Masse, aus der nach längerem Stehen Nadeln krystallisierten. Zur Reinigung wurde das Produkt in heißem Ligroin gelöst, wobei Spuren eines darin unlöslichen Körpers zurückblieben. Aus der Ligroinlösung fielen beim Erkalten derbe, weiße Nadeln aus vom Schmp. 87—88°. Ausbeute: 3 g. Die erhaltene Substanz erwies sich als identisch mit dem auf anderem Wege schon vor längerer Zeit von Snape[1]) dargestellten o-Phenylen-diurethan.

0,1372, 0,1391 g Subst.: 0,2860, 0,2896 g CO_2, 0,0807, 0,0777 g H_2O. — 0,1880, 0,2093 g Subst.: 18 (21°, 756 mm), 20,4 (19°, 765 mm) ccm N.

$C_{12}H_{16}O_4N_2$ (252)	Ber.	C 57,10	H 6,39	N 11,11
	Gef.	„ 56,85, 56,78	„ 6,58, 6,26	„ 10,92, 11,23.

Der in Ligroin unlösliche Körper ließ sich aus heißem Alkohol umkrystallisieren und schmolz danach bei 158° u. Zers. Zur näheren Untersuchung war die erhaltene Menge zu gering.

Spaltung. 2,5 g o-Phenylen-diurethan (10 M. M.) wurden mit 2-fach normaler Natronlauge bis zur Lösung erwärmt. Nach dem Erkalten wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Unter Entwicklung von Kohlendioxyd, das mit Barytwasser nachgewiesen wurde, fiel ein weißer Körper aus. Er wurde abgesaugt und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Die so erhaltenen glänzenden Blättchen schmolzen über 300°. Ausbeute: ungefähr 1 g. Die Substanz war nach dem gefundenen hohen Schmelzpunkt und den übrigen Eigenschaften identisch mit dem auf anderem Wege zuerst von Rudolph[2]) dargestellten o-Phenylen-harnstoff (IX) und zeigte auch bei der Analyse die erwartete Zusammensetzung.

0,1794 g Subst.: 0,4081 g CO_2, 0,0754 g H_2O. — 0,1208, 0,1090 g Subst.: 22,1 (19°, 764 mm), 20 (20°, 755 mm) ccm N.

$C_7H_6ON_2$ (134)	Ber.	C 62,68	H 4,47	N 20,90
	Gef.	„ 62,03	„ 4,7	„ 21,04, 20,76.

[1]) Journ. Chem. Soc., London **49**, 259 (1886).
[2]) Ber. **12**, 1296 (1879).

2,4-Diketo-tetrahydro-chinazolin (X)

(Aus Isatosäure-diazid und Ammoniak)

1 g Azid wurde mit 30 ccm konz. Ammoniak unter öfterem Durchrühren mit einem Glasstabe und nach 1-stündigem Stehen auf dem Wasserbade bis zur Lösung erwärmt. Beim Erkalten fiel ein weißer Niederschlag aus. Er wurde abgesaugt und aus heißem Eisessig umkrystallisiert. Man erhielt so schmale, glänzende Blättchen. Schmelzpunkt: über 300°. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 0,4 g. Sehr schwer löslich in Alkohol, Äther und Wasser. Die verdünnte alkalische Lösung fluoreszierte bläulich. In Wasser gelöst, gab die Verbindung mit Silbernitrat einen weißen Niederschlag. Die Substanz zeigte alle Eigenschaften des auf anderem Wege zuerst von Grieß[1]) dargestellten o-Benzoylen-harnstoffs oder 2,4-Diketo-tetrahydro-chinazolins. Auch die Analyse gab auf diese Verbindung stimmende Werte.

0,1161 g Subst.: 0,2521 g CO_2, 0,0387 g H_2O. — 0,1232 g Subst.: 18,7 ccm N (18°, 758 mm).

$C_8H_6O_2N_2$ (162)	Ber.	C 59,26	H 3,76	N 17,29
	Gef.	„ 59,22	„ 3,73	„ 17,40.

3-Amino-2,4-diketo-tetrahydro-chinazolin (XI)

(Aus Isatosäure-diazid und Hydrazin)

2,3 g Isatosäure-diazid (10 M. M.) wurden in 50 ccm Äther gelöst und mit 0,5 g Hydrazinhydrat vermischt. Die Lösung trübte sich zunächst, dann fiel ein weißer Niederschlag aus. Dieser wurde nach mehrstündigem Stehen abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Die so erhaltenen weißen Nadeln schmolzen über 280°. Ausbeute: 1—1,5 g. Die Substanz ist leicht löslich in Eisessig, etwas schwerer in Alkohol und Wasser, kaum in Äther, Chloroform und Benzol. Sie ist ferner leicht löslich in verdünnter Natronlauge. Die alkalische Lösung fluoresziert blau-violett.

0,1325 g Subst.: 0,2620 g CO_2, 0,0446 g H_2O. — 0,0935 g Subst.: 19,7 ccm N (21°, 759 mm).

$C_8H_7O_2N_3$ (177)	Ber.	C 54,20	H 3,95	N 23,73
	Gef.	„ 53,93	„ 3,76	„ 23,87.

[1]) Ber. **2**, 415 (1869).

Die Verbindung wurde auf anderem Wege schon von Kunckell[1]) dargestellt, der einen Schmelzpunkt von 290–291° fand.

Benzalverbindung. 1 g 3-Amino-2,4-diketo-tetrahydro-chinazolin wurde in einem halben Liter Wasser gelöst, mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuert und 0,6 g Benzaldehyd hinzugefügt. Das Gemisch wurde unter öfterem Durchschütteln in einer verkorkten Flasche 6—8 Stunden stehen gelassen. Der weiße flockige Niederschlag wurde abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Die so erhaltenen weißen Nadeln schmolzen bei 245—246°. Auch diese Verbindung wurde bereits von Kunckell[2]), aber durch Kochen der Komponenten in alkoholischer Lösung, dargestellt; nur fand Kunckell den Schmelzpunkt etwas niedriger, bei 240°.

0,1036 g Subst.: 14,3 ccm N (19°, 769 mm).

$C_{15}H_{11}O_2N_3$ (265) Ber. N 15,84 Gef. N 15,98

Die Benzalverbindung wird unter Wasseraufnahme äußerst leicht wieder in die Komponenten gespalten; so erhielten wir schon beim Umkrystallisieren des Rohproduktes aus gewöhnlichem statt absolutem Alkohol unter Zerfall Amino-diketo-tetrahydro-chinazolin zurück.

Einwirkung von salpetriger Säure. 1 g 3-Amino-2,4-diketo-tetrahydro-chinazolin wurde in 30 ccm Eisessig gelöst, einige Stücke Eis zur Kühlung und darauf eine konz. wäßrige Lösung von 0,6 g Natriumnitrit allmählich hinzugegeben. Unter Gasentwicklung schied sich ein weißer Niederschlag aus. Das entweichende Gas ließ einen hineingehaltenen glimmenden Span aufflammen und erwies sich hierdurch als Stickoxydul. Der Niederschlag wurde abgesaugt und aus heißem Eisessig umkrystallisiert. Die so erhaltenen glänzenden Blättchen zeigten alle charakteristischen Eigenschaften des 2,4-Diketo-tetrahydro-chinazolins (X). Schmelzpunkt über 300°. Die Substanz war sehr schwer löslich in Alkohol, Äther und Wasser. Die verdünnte alkalische Lösung fluoreszierte bläulich, die wäßrige Lösung endlich gab mit Silbernitrat einen weißen Niederschlag.

0,0864 g Subst.: 13,1 ccm N (18°, 769 mm).

$C_8H_6O_2N_2$ (162) Ber. N 17,29 Gef. N 17,62

[1]) Ber. **38**, 1212 (1905); **43**, 1021 (1910).
[2]) Ber. **43**, 1023 (1910).

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig

Beitrag zur Autoxydation von Chromitlösungen

Von **Fr. Hein** und **O. Stumm**

(Eingegangen am 14. August 1936)

Gelegentliche Versuche hatten gezeigt, daß Suspensionen von subl. $CrCl_3$ in Laugen bei inniger Durcharbeitung mit Sauerstoff (Luft) Chromat bilden. Dies deckte sich mit analogen Beobachtungen an Cr_2O_3-Hydrat-Solen und regte dazu an, die bei gewöhnlicher Temperatur und üblichem Druck sehr langsam verlaufende Reaktion durch geeignete Zusätze zu aktivieren, zumal aussichtsreiche Ansätze in einer Arbeit von Antony und Paoli[1]) vorlagen. Außerdem war auf Grund der energetischen Daten anzunehmen, daß die Oxydationen des 3-w. Chroms durch mol. O_2 exotherm verlaufen müssen[2]). Es wurden daraufhin Versuche durchgeführt, die in ihren Ergebnissen nicht ganz unwesentlich erscheinen und daher hier mitgeteilt werden.

Das Substrat war in allen Versuchen frisches Chrom-(3)-oxyd-Hydrat, das in Kalilauge variabler Konzentration dispergiert war. Diese im wesentlichen Sole[3]) darstellenden Gemische wurden ausschließlich bei Zimmertemperatur und unter Atmosphärendruck mit Luft bzw. Sauerstoff in Gegenwart geeignet erscheinender Wirkstoffe geschüttelt. Als Aktivatoren wurden einmal Hydroxyde bzw. -Oxyde mehrwertiger Metalle benützt, zum andern solche Metalle bevorzugt, die verhältnismäßig edel sind und damit die Möglichkeit bieten, den primär locker fixierten Sauerstoff auf den Acceptor zu übertragen.

Bei der Mehrzahl der Versuche wurde mit konstantem Luft- bzw. Sauerstoffvolum gearbeitet und dabei das Ausmaß der Reaktion durch

[1]) Gazz. chim. ital. **32 I**, 518 (1902).

[2]) J. Koppel, Abegg IV, 1. Abt. 2, 289.

[3]) Durch Eintragen von grünen $CrCl_3$-6 H_2O-Lösungen in überschüssige Kalilauge; Lösungszustand abhängig von der Laugenkonzentration!

jodometrische Titration des gebildeten Chromates ermittelt[1]); in anderen Fällen führten wir die Umsetzungen in einer Paalschen Schüttelapparatur durch, wobei die aufgenommene Sauerstoffmenge auch volumetrisch kontrolliert werden konnte.

Schüttelgeschwindigkeit 2 volle Schwingungen je Sekunde, Amplitude 12 cm; Inhalt der Ente 250 ccm. Gemischvolumen 40—80 ccm. Die anfänglich durchweg schneller verlaufende Reaktion wurde als beendet angesehen, wenn binnen 3 Stunden weniger als 0,1 ccm Sauerstoff aufgenommen wurde.

Die Laugenkonzentration wurde im allgemeinen höher gehalten als dies bei Antony und Paoli geschah (0,885 m). Anlaß war die Überlegung, daß so die Umsetzung $Cr(OH)_3 + 5\,OH' + 3\,F \longrightarrow CrO''_4 + 4\,H_2O$ energetisch begünstigter ist. Vgl. auch Anm. 2, S. 1.

Die wichtigsten Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

Die erste Versuchsreihe (3—19) enthält **$Mn(OH)_2$** als Aktivator. Er wurde jeweils unmittelbar vor dem Versuch bereitet, indem ein entsprechendes Volumen einer $MnCl_2$- bzw. $MnSO_4$-Lösung der Acceptorflüssigkeit zugefügt wurde. Der Acceptor allein, d. h. ohne Aktivator, bildete unter gleichen Bedingungen, 15 Stunden lang mit Luft geschüttelt, kein Chromat (unter 0,1 %).

Man erkennt zunächst in Bestätigung der Beobachtungen von Antony und Paoli[2]) die günstige Wirkung des $Mn(OH)_2$-Zusatzes. So werden z. B. in Versuch 10 vom $Cr(OH)_3$ 43,0 % in Chromat übergeführt[3]). Der Vergleich mit Versuch 13 lehrt die Bedeutung der Aktivatorkonzentration, die hier auf die Hälfte reduziert ist und unter sonst gleichen Bedingungen nur 15,6 % Chromat liefert. Dies tritt noch weit ausgesprochener in Erscheinung, wenn man die Versuche 14 und 15 mitbeachtet, bei denen die Chromatbildung auf 0,1 % heruntergeht.

Die Gegenüberstellung von Versuch 10 und 12 zeigt den merkwürdigen Einfluß der Alkalität, deren Erhöhung eine Erniedrigung der Sauerstoffaufnahme bedingt. Eine Erklärung

---

[1]) Selbstredend unter Berücksichtigung der zugegebenen Anteile jodometrisch wirksamer Aktivatoren, sofern diese nicht zuvor entfernt worden waren. Flüssigkeits- und Luft- bzw. O_2-Volumina waren einander gleich.

[2]) A. a. O.

[3]) $Cr(OH)_3$ soll keine Festlegung auf eine bestimmte Zusammensetzung bedeuten.

Vers.-Nr.	Medium	Aktivator	Zeit in Std.	KOH mol	A : Cr [1]	Chromat %
3 [2]	Luft	$Mn(OH)_2$	über 12	0,3	1 : 39,5	1,6 v. [3]
4 [2]	„	„	4^{25}	1,2	1 : 18,7	4,2 v. [3]
5 [2]	O_2	„	26^{45}	3,6	1 : 10	55,4 [4]
10	Luft	„	15	3,6	1 : 10	43,0
12	„	„	15	6,0	1 : 10	32,1
13	„	„	16	3,6	1 : 20	15,6
14	„	„	16	3,6	1 : 100	0,1
15	„	„	16	3,6	1 : 1000	0,1
16	O_2	„	etwa 48	3,6	1 : 1	76,3
17	Luft	$Mn(OH_2 + CH_3CO_2K$	„ 24	3,6	1 : 3	0,0
19	„	$Mn(OH)_2 + Pb(OH)_2$	18	3,6	1 : 10, 1 : 20	31,3
28 [2]	„	$Cu(OH)_2$	269^{30}	5,4	1 : 4,2	54,3
29 [2]	„	„	42^{30}	7,3	1 : 1,4	67,6 v. u. t. [3]
38	„	„	69	1,2	1 : 4,2	8,2
40	O_2	„	etwa 48	5,8	1 : 4,2	40,0
41	O_2	„	„ 48	4,6	1 : 4,2	44,1
42	Luft	„	45	7,7	1 : 4,2	23,2
43	„	$Cu(OH)_2$ + Pyridin	45	7,7	1 : 4,2	25,3
44	„	$Cu(OH)_2$ + KCN	18	5,4	1 : 4,2	13,4
45	„	$Cu(OH)_2 + Na_2SO_3$	18	5,4	1 : 4,2	6,7
46	„	$Cu(OH)_2$ + KCl	18	3,6	1 : 4,2	1,7
39	„	$Cu(OH)_2$ gealtert	45	7,7	1 : 4,2	20,1
54	„	Ag_2O	17	3,6	1 : 16	18,9
55	„	Ag_2O + Pyridin	18	3,9	1 : 16	7,6
65	„	$Ce(OH)_3$	15	0,5	1 : 2,5	0,5
66	„	„	16	3,6	1 : 1,2	3,7
67	O_2	„	etwa 48	3,6	1 : 2,5	6,4
6	Luft	$Mn(OH)_2 + Cu(OH)_2$	29^{35}	5,4	1 : 10, 1 : 4,2	74,3
20	„	„	18	3,6	1 : 10, 1 : 4,2	53,3
21 [2]	„	Cu-Netz	über 72	0,2		20,6
22 [2]	„	Natur-CuC	4^{30}	3,6		< 0,1
31	„	„	17	3,6		5,2
50 [2]	„	Ag mol. (2 g)	2	3,6		0,0
52	„	Ag (alt)	17	3,6		3,9
53	„	Ag gepulv. [5]	24	3,6		6,8
59	„	Hg [6]	42^{30}	0,4		< 0,1
60	O_2	„	48	3,6		13,2
23	Luft	Cu-Hg	etwa 36	1,3		13,2
24	„	„	47	0,2		16,5
26	O_2	Cu-Hg + Hg	20^{40}	3,6		88,3
27	Luft	„	3^{45}	3,6		14,0
35	„	Cu-Hg	69	0,2		23,0

[1] A = Aktivator (Molverhältnis. [2] in Paals Schüttelapparatur.
[3] v. = volumetrisch ermittelt, t. = titriert.
[4] volumetrisch 54,2 %. Vor Titration MnO_3H_2 durch Erhitzen gefällt und abfiltriert. [5] Feile-Pulver, auch 2 g. [6] Etwa 5 g.

für diese auch weiterhin bemerkte, aber theoretisch unerwartete Tatsache ist wohl darin zu suchen, daß bei hohen Laugenkonzentrationen u. a. die O_2-Löslichkeit und damit naturgemäß auch die Geschwindigkeit der Reaktion sehr zurückgeht.

Mehrfach bemerkenswert ist Versuch 16; hier wurden über $^3/_4$ des $Cr(OH)_3$ oxydiert, was durch längere Reaktionsdauer, hohen Aktivatorzusatz (1:1) und Verwendung reinen Sauerstoffs erreicht wurde. Nach den Beobachtungen von Antony und Paoli[1]) hätte man erwarten können, daß gar keine Oxydation erfolgt, denn diese hatten ausgehend vom Mn:Cr-Verhältnis 1:8 eine Grenze bei 60-prozent. Oxydation festgestellt. Das restliche $Cr(OH)_3$ schien also in einem Komplex $MnO_3H_2.3Cr(OH)_3$ maskiert zu sein. In obigem Versuch kam aber von vornherein auf 1 Mn nur 1 Cr.

Versuch 17 läßt die erstaunliche Tatsache erkennen, daß geringe Mengen von Acetat-Ionen die Oxydation völlig unterdrücken, obgleich Schütteldauer, Aktivatormenge und Laugen-Konzentration günstig gewählt waren.[2])

Der Vergleich von 19 und 10 zeigt schließlich, daß Anwesenheit von $Pb(OH)_2$ die Geschwindigkeit auch beeinträchtigt.

In der nächsten Versuchsreihe (28—39) wurde „gelöstes" **$Cu(OH)_2$**[3]) als Aktivator verwandt; damit wurden gleichfalls beachtliche Ergebnisse erzielt, Besonders günstig war Versuch 29 mit über $^2/_3$-Chromatbildung. Senkung der Aktivatormenge auf $^1/_3$ (42) bewirkte auch hier eine erhebliche Verringerung der Geschwindigkeit. Bezüglich der Laugen–Konzentration ergab sich ein optimaler Wert; so lehrt der Vergleich von Versuch 38 und 42, daß bei relativ niedriger KOH-Konzentration (1,2 m) trotz über 50-prozent. Steigerung der Versuchsdauer nur 8,2 gegen 23,2 % Chromat entstehen. Gleichzeitig lassen aber die Versuche 40 und 41 feststellen, daß bereits Laugenkonzentrationen über 5,8 m ungünstiger sind.

---

[1]) A. a. O.

[2]) Derartige Zusätze sollen naeh Schaer [Arch. d. Pharm. **239**, 610 (1901)] die Wirksamkeit von Aktivatoren im allgemeinen erhöhen.

[3]) Wiederum unmittelbar vor Versuch durch Zugabe entsprechender $CuSO_4.5H_2$-Lösungen zur Acceptorflüssigkeit bereitet. Das Ausmaß der Sol-Bildung bzw. Lösung als Hydroxo-Ion ist von der Laugenkonzentration abhängig.

Gleichzeitiger Zusatz von Spuren Pyridin hat keinen wesentlichen Einfluß (vgl. 43 und 42), ähnlich liegt der Fall allem Anschein nach bei Anwesenheit von minimalen Mengen KCN (44), während Na_2SO_3 (ebenfalls in Spuren) und besonders KCl deutlich hemmend wirken (vgl. 45 und 46 mit 44).

In dieser Reihe konnte auch beobachtet werden, daß die Alterung des $Cr(OH)_3$–Sols den Fortgang der Reaktion wie zu erwarten erschwert (vgl. 42 und 39).

Die nächsten beiden Versuche (54 und 55) enthalten frisches Silberoxyd als Aktivator. Man erkennt in Bestätigung früherer Versuche eine ähnlich vorteilhafte Reaktionssteigerung wie beim $Mn(OH)_2$-Zusatz (vgl. 54 und 13), sieht aber gleichzeitig, daß Pyridin (55) hier ungünstig wirkt[1]).

Auffallend unwirksam verhalten sich (frische) Zusätze des Cerohydroxyds (vgl. 65—67). Hier hatten wir entschieden mehr erwartet, gerade da der Übergang der Cero- in die Ceri-Stufe als klassisches Beispiel einer Autoxydation gelten kann[2]).

Mischaktivatoren von $Mn(OH)_2$ und $Cu(OH)_2$ boten, wie Versuch 6 und 20 zeigen, keinen Vorteil, wenn auch die Chromatausbeuten an sich recht beachtlich sind. Wie der Vergleich mit Versuch 10 lehrt, scheint nicht einmal eine additive Wirkung erreicht zu werden.

Die folgenden Versuche benutzten Metalle bzw. Metallgemische als Aktivatoren, gehören also in ihrer Anlage ganz und gar zu den heterogenen Reaktionen, bei denen naturgemäß die Oberfläche entscheidend mitwirkt.

Wir verwendeten zuerst Kupfer (Netz)[3]) und erzielten damit eine deutliche Erhöhung der Chromatbildung (21). Auffallend waren trotz günstiger Laugenkonzentration die schlechten Ergebnisse mit Cu–Pulver (Naturkupfer C, Versuche 22 und 31), die zu der Auffassung führen, daß außer der Oberfläche, die hier gerade besonders gut entwickelt war, noch andere Faktoren wie Reinheit des Cu sehr wesentlich sind.

---

[1]) $AgVO_3$ lieferte unter gleichen Bedingungen nur 1,9%, AgJ innerhalb 24 Stunden 4,5%.

[2]) Job, Compt. rend. **134**, 1052 (1902) u. **136**, 45 (1903).

[3]) Engmaschig, 16,5 qcm, auf 1 cm 12 Maschen, Drahtdurchmesser 0,2 mm.

Die volumetrischen Bestimmungen bestätigten die Vermutung, daß neben der Chromatbildung eine umfangreiche Oxydation des Kupfers, vornehmlich zu Cu_2O erfolgte.

So nahm z. B. im Versuch 21 das Kupfer über 3-mal soviel O_2 wie das Chromhydroxyd auf. Gleichzeitig war zu sehen, daß bei höherer Laugenkonzentration relativ mehr Kupfer oxydiert wurde.

Die Aktivierung durch metallisches Silber (50—53) hielt sich in gleichen Grenzen und bot daher keinen Vorteil (vgl. 52 mit 31).

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei Verwendung von Quecksilber (59 und 60), dem zwecks besserer Verteilung Glaswolle beigegeben wurde[1]).

Recht bemerkenswert verhalten sich aber die Kupfer-Quecksilber-Kombinationen. Amalgamiert man das Kupfer nur leicht durch kurzes Eintauchen in eine n/4-$HgCl_2$-Lösung, so ist keine erhebliche Zunahme der Chromatausbeute zu bewirken (vgl. Versuch 35 und 21), doch wird der Umsatz recht konstant und reproduzierbar (24 und 35). Gibt man aber zu dem amalgamierten Kupfer noch soviel Hg, wie bei den Versuchen mit Quecksilber allein, so wird die Reaktion bedeutend beschleunigt, wie aus der Gegenüberstellung der Versuche 27 und 22 hervorgeht. Schon in der verhältnismäßig kurzen Zeit von $3^3/_4$ Stunden werden $14\,\%$ des vorhandenen Chromhydroxydes zu Chromat oxydiert und es ist sehr beachtlich, daß bei Verlängerung der Reaktionsdauer auf knapp 21 Stunden der Umsatz ziemlich im gleichen Maße, nämlich auf $88{,}3\,\%$ erhöht wird (26). Die an sich notwendige Verlangsamung der Reaktion infolge Absinkens der $Cr(OH)_3$-Konzentration wurde hierbei dadurch ausgeglichen, daß reiner O_2 anstatt Luft als Medium verwandt wurde.

Die angeführten Beobachtungen erscheinen um so beachtlicher als andere als Sauerstoffträger wohlbekannte Stoffe wie Eisen-, Kobalt- und Nickelhydroxyde (frisch) sowie Osmiumsäure unter analogen Bedingungen völlig versagten.

Über den Mechanismus der Sauerstoffübertragungen läßt sich nach den bisherigen Versuchen nichts Sicheres sagen.

[1]) Das Schüttelgefäß war damit ausgefüllt.

Zweifellos liegen bei den gelöst-dispergierten Metallhydroxyden teils autoxydative, teils katalytische Wirkungen — letzteres speziell beim $Cu(OH)_2$ — vor, doch bleibt die Zusammensetzung und die Funktion des jeweiligen Katalysators völlig offen[1]).

Bei den Metallen hingegen handelt es sich allem Anschein nach nicht um eine Katalyse, sondern um eine typisch autoxydative O-Übertragung etwa nach dem Schema

$$Me + O_2 \rightarrow Me\,..\,O_2,\quad 2\,Me\,..\,O_2 + 2\,Cr(OH)_3 + 4\,KOH \rightarrow Me_2O + 2CrO_4'' + 4K^{\cdot} + 5H_2O\,.$$

Dafür spricht vor allem der erhebliche Eigenverbrauch an Sauerstoff, wie beim Kupfer bzw. seinen Amalgamen mehrfach festgestellt wurde.

[1]) Weitere exp. Einzelheiten vgl. Diss. O. Stumm, Leipzig 1928.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig

Eine Ditritylverbindung der Fructose

Von **Burckhardt Helferich**

(Eingegangen am 4. Juli 1936)

Vor längerer Zeit ist eine Monotrityl-d-fructose beschrieben[1]). Sie hat zur Synthese einer Octacetyl-β-d-Glucosido-d-fructose[1]) geführt, die in letzter Zeit erneut auf anderem Wege von P. Brigl gewonnen wurde[2]).

Behandelt man Fructose in Pyridin nicht, wie in der ersten Arbeit[1]) mit einem Mol., sondern mit 2 Mol. Tritylchlorid, so kann in brauchbarer Ausbeute eine Dityrityl-d-fructose mit etwa 2 Pyridin krystallisiert gewonnen werden. Auch die pyridinfreie Substanz ließ sich, allerdings nur amorph, aber analysenrein darstellen. Krystallisierte Acylderivate oder Äther konnten bis heute nicht gewonnen werden, doch ließ sich in die Konstitution auf andere Weise ein Einblick gewinnen. Die Substanz reagiert mit Hydroxylamin glatt zu einem Oxim. Dieses Dityrityl-fructos-oxim ist identisch mit einer Substanz, die aus Fructos-oxim durch Behandeln mit 2 Mol. Tritylchlorid in Pyridin entsteht. Da es bei der glatten Reaktion mit Tritylchlorid in beiden Fällen (Fructose und Fructosoxim) am wahrscheinlichsten ist, daß die beiden primären Hydroxyle am 1- und am 6-Kohlenstoffatom trityliert werden, so ist die neue Substanz wohl eine 1-6-Ditrityl-d-fructose, die — dafür sprechen Oximierung und das Fehlen der Mutarotation — wahrscheinlich als Ketoform vorliegt, wie dies ja für manche Fructose-derivate auch sonst angenommen wird.

Es steht zu hoffen, daß in der neuen Substanz ein brauchbares Ausgangsmaterial für Fructosid-synthesen gewonnen ist.

---

[1]) B. Helferich u. H. Bredereck, Ann. Chem. **465**, 180 (1928).
[2]) Ber. **69**, 1219 (1936).

Die Arbeit, deren Anfänge schon eine Reihe von Jahren zurückliegen, ist durch die wertvolle Mithilfe der Herren G. Pyl, H. Paukert und E. Günther gefördert worden. Ihnen sei auch an dieser Stelle gedankt.

Versuche

Dityrityl-d-fructose

35 g reine, wasserfreie Fructose werden in 25 ccm abs. Pyridin gelöst, die Lösung mit 110 g Tritylchlorid (2 Mol.) versetzt und 2 Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Die ganze Masse gesteht zu einem dicken Krystallbrei (die Krystallisation kann durch Impfen und Reiben erheblich beschleunigt werden). Da die Krystalle sich durch Absaugen nur schlecht und unvollkommen von der zähen Mutterlauge trennen lassen, wird die ganze Masse in 250 ccm heißem Methanol gelöst und diese Lösung in Eiswasser eingerührt. Die zunächst sirupös ausfallende Substanz wird beim Verrühren unter mehrmals gewechseltem Wasser allmählich fest und kann dann im Mörser zerrieben und durch mehrfaches Waschen mit Wasser ziemlich rein erhalten werden, allerdings nicht in erkennbar krystalliner Form. Ausbeute fast quantitativ. Ob dies Rohprodukt einheitlich ist, wurde nicht entschieden. Einheitlich krystallisiert mit etwa 2 Mol Krystallpyridin läßt sich die Substanz, allerdings unter Verlusten, durch mehrfaches Umkrystallisieren aus etwa $1^1/_2$ Teilen Pyridin erhalten. Das bei diesem Umkrystallisieren recht langwierige Absaugen läßt sich durch Verrühren des Krystallbreis mit wenig Petroläther erheblich abkürzen. Ausbeute etwa 40 g. Die Substanz schmilzt bei 96—97°. Sie reduziert Fehlingsche Lösung. Längeres Erhitzen mit Säuren, auch schon mit starker Essigsäure spaltet die Trityl-reste als Tritanol ab. Proben, die längere Zeit im Exsiccator über Kaliumbisulfat gestanden hatten, gaben beim Trocknen unter vermindertem Druck bei 94° im Lauf von 12 Stunden über Phosphor-pentoxyd 20,32 und 20,80% Pyridin ab. Für 2 Mol Pyridin berechnen sich 19,22%.

Größere Mengen erhält man leichter als durch Trocknen auf die folgende Weise pyridinfrei: Die lufttrockne, pyridinhaltige, krystallisierte Substanz wird in etwa 4—5 Volumteilen

Benzol kalt gelöst, das Pyridin durch Schütteln mit Kaliumbisulfat-lösung völlig entfernt, die Benzollösung mit Natriumsulfat getrocknet, zum dicken Sirup eingedampft, dieser mit 2—3 Volumteilen abs. Äther aufgenommen und dann das Lösungsmittel unter vermindertem Druck verjagt. Es hinterbleibt ein voluminöser schaumiger, pulverisierbarer Rückstand, die pyridinfreie Dityrityl-fructose in amorphem Zustand. Durch Umkrystallisieren aus Pyridin wird sie leicht wieder mit etwa 2 Pyridin krystallisiert erhalten.

3,330 mg Subst. (pyridinfrei): 9,677 mg CO_2, 1,781 mg H_2O.

$C_{48}H_{38}O_6$ (650,3) Ber. C 79,35 H 5,89 Gef. C 79,26 H 5,99.

Die Drehung wurde in Chloroform an einem krystallisierten Präparat bestimmt, das noch 16,1% Pyridin enthielt:

$$(\alpha)_D^{22} = +\,0{,}92 \times 6{,}8297 / 0{,}2461 \times 1 \times 1{,}469 = +\,17{,}5^0.$$

Die Substanz ist unlöslich in Wasser und Petroläther, in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln löslich.

Oxim der Dityrityl-d-fructose

Aus 0,3 g salzsaurem Hydroxylamin in 0,3 ccm Wasser und 2 ccm Natrium-äthylatlösung (1,1 g Natrium in 19,5 ccm abs. Alkohol), Absaugen des Kochsalzes und 2-maliges Nachwaschen mit je 5 ccm abs. Alkohol wird eine alkoholische Lösung von Hydroxylamin (im ganzen etwa 12 ccm) hergestellt. Diese wird zu einer Lösung von 1 g pyridinfreier Dityrityl-fructose in 10 ccm abs. Alkohol zugegeben. Das Oxim krystallisiert nach einiger Zeit in einer Ausbeute von 0,6 g aus.

Durch Umkrystallisieren aus etwa 80 Volumteilen abs. Alkohol wird es gereinigt. Es schmilzt unter Zersetzung bei etwa 186°, nachdem es sich einige Grade vorher schon zu verfärben beginnt. Der Schmelzpunkt ist von der Geschwindigkeit des Erhitzens abhängig. Die Drehungsbestimmung in abs. Pyridin ergab:

$$(\alpha)_D^{18} = -\,0{,}45 \times 1{,}4833 / 0{,}0376 \times 1 \times 0{,}981 = -\,18^0$$

3,777 mg Subst.: 10,764 CO_2, 1,994 H_2O. — 4,377 mg Subst.: 0,088 ccm N (18°, 754 mm).

$C_{44}H_{41}O_6N$ (679,33)	Ber. C 77,73	H 6,08	N 2,06
	Gef. „ 77,72	„ 5,91	„ 2,34

Das Oxim ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Äther, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Chloroform.

Dieselbe Substanz entsteht durch Behandeln des Fructose-oxims mit Trityl-chlorid. 2 g Fructose-oxim[1]) (1 Mol.) werden in 16 ccm abs. Pyridin aufgelöst, 6 g (fast 2 Mol.) Tritylchlorid zugegeben und die Mischung 14 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Unbekümmert um eine etwaige krystalline Ausscheidung wurde die ganze Masse in Wasser gegossen, der ausfallende Sirup mehrfach mit Wasser durchgeknetet, dann in Benzol gelöst, diese Lösung mit Bisulfatlösung pyridinfrei gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und der nach dem Verdampfen des Benzols (unter vermindertem Druck) zurückbleibende Sirup in 12 ccm gew. Alkohol gelöst. Es krystallisiert nach einiger Zeit das Dityrityl-fructosoxim aus; durch Umkrystallisieren aus Alkohol wird es wie das auf die andere Weise (vgl. oben) hergestellte Produkt gereinigt. In Zusammensetzung, Drehung, Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und Löslichkeit erweist es sich mit der oben beschriebenen Substanz als identisch.

[1]) A. Wohl, Ber. **24**, 995 (1891).

Chemische Grundlagen für die Wirkungsweise von Feuerschutzmitteln[1])

Von **Richard Lepsius**

Mit 3 Figuren

(Eingegangen am 25. August 1936)

Fast die Hälfte des in der deutschen Forstwirtschaft anfallenden Holzes findet als Baustoff Verwendung. Ein erheblicher Teil davon geht jedes Jahr durch Brandschäden dem deutschen Volksvermögen verloren.

Das Holz unbrennbar machen zu wollen, wie es von manchen reklametüchtigen Unternehmern behauptet wird, ist eine Utopie; wohl aber kann man den Zeitpunkt seines Anbrennens sehr weit hinausschieben und speziell das Weiterbrennen verhindern, so daß es demnach heute möglich ist, eine Brandursache auf ihren lokalen Herd zu beschränken und eine Brandkatastrophe zu verhüten.

Der Brennvorgang des Holzes steht im engsten Zusammenhang mit der Zersetzung der Holzes bei Temperaturerhöhung (Meilerprozeß und Holzverkohlung). Jeder Holzart kommt ein bestimmter Flammpunkt, ein bestimmter Brennpunkt und ein bestimmter Zündpunkt zu. Die Verbrennungsgeschwindigkeit des Holzes hängt wiederum ab von seiner Wärmeleitfähigkeit, von seiner spezifischen Wärme und seiner Struktur, auch von seinem Gehalt an Feuchtigkeit, an brennbaren Harzen, Ölen und dergleichen.

Durch Beeinflussung der Wärmeleitfähigkeit, der spezifischen Wärme und Wärmekapazität widersteht das mit Feuerschutzmitteln behandelte Holz außerordentlich lange der Vernichtung durch Feuer. Die chemischen Ursachen beruhen auf der Bildung

[1]) Den Kollegen Dr. phil. Kroll und Dr.-Ing. Weberbauer sage ich aufrichtigen Dank für ihre Mitarbeit.

von Schutzgasen, von festen Schutzschichten oder schützenden Schaumschichten.

Es sei hier auf eine grundlegende Arbeit hingewiesen von L. Metz in den „Mitteilungen des Fachausschusses für Holzfragen beim Verein deutscher Ingenieure", Nr. 13, 1936: „Herabsetzung der Brennbarkeit des Holzes", in der nicht die chemischen Grundstoffe von Feuerschutzmitteln, sondern die heute bekannten Feuerschutzmittel als solche (also Mischungen von verschiedenen Grundstoffen) in vorbildlicher Weise auf ihre Wirksamkeit untersucht werden.

Die Wirksamkeit chemischer Feuerschutzmittel beruht sowohl auf physikalischen wie auf chemischen Ursachen. Die Wärmeleitfähigkeit des zu schützenden Holzes wird durch Einlagerung von Schutzsalzen erhöht, da die Luft mit einer Wärmeleitfähigkeit von 0,00006 durch Salze mit einer Wärmeleitfähigkeit von 0,0012 ersetzt wird. Die Wärmeleitfähigkeit des Porenvolumens verzwanzigfacht sich also. Damit wird eine lokale Überhitzung des Holzes vermieden, und die Entflammbarkeit und Umsetzungsgeschwindigkeit herabgesetzt. Für die Wärmeleitfähigkeit der Schutzstoffe ist außerdem ihre mehr oder weniger ausgeprägte Kristallstruktur maßgebend, da die Übergangswiderstände von Partikel zu Partikel von Bedeutung sind.

Auf gleiche Volumina bezogen ist die spezifische Wärme der Schutzsalze etwa 1500-mal so groß wie die der in den Holzporen enthaltenen Luft. Dadurch ergibt sich eine beträchtliche Erhöhung der gesamten spezifischen Wärme des zu schützenden Holzes, also eine Verzögerung der Entflammung.

Die chemischen Ursachen beruhen auf der Bildung von Schutzgasen, die es verhindern, daß die brennbaren Destillationsgase mit dem Luftsauerstoff entflammen, denn bei der Erhitzung mit Feuerschutzmitteln behandelten Holzes wird nicht nur dieses, sondern auch jene thermisch zersetzt, und es bilden sich Schutzgase wie Wasser, Kohlendioxyd, Ammoniak, Salzsäure, Schwefeldioxyd, Stickstoff, Siliciumfluorid, Bromwasserstoff und andere, je nachdem, welche Feuerschutzmittel angewendet werden.

Durch das Entweichen dieser inerten Gase werden die brennbaren gasförmigen Zersetzungsprodukte verdünnt und dadurch ihr Flamm-, Brenn- und Zündpunkt wesentlich heruntergesetzt. Außerdem wird die Umsetzungsgeschwindigkeit dadurch

Tabelle

Chemische Daten für die Wirkungsweise

Substanz	Mol.-Gew.	Spez. Gew.	Mol.-Vol.	Mol in 1 kg	Mol in 1 L	Fester Rückstand
$[B(OH)_3]_{16}$	989,44	1,46	677,7	1,01	1,48	$8B_2O_3.H_2O$
$Na_2B_4O_7.10H_2O$ . . .	381,43	1,72	221,76	2,62	4,51	$Na_2B_4O_7$
$(NH_4)_2B_4O_7.4H_2O$ . .	263,42	—	—	3,80	—	$H_2B_4O_7$
$Na_2CO_3.10H_2O$ . . .	286,16	1,5	190,77	3,49	5,24	Na_2CO_3
$Na_2CO_3.10H_2O+H_2B_4O_7$	286,16 157,30	1,5 1,46	190,77 107,74	2,26	3,35	$Na_2B_4O_7.H_2O$
$K_2CO_3.2H_2O$ $+ (NH_4)_2B_4O_7.4H_2O$	174,23 263,42	2,29	76,08	 2,28	—	$K_2B_4O_7.5H_2O$
$K_2CO_3.2H_2O$	174,23	2,29	76,08	5,74	13,14	K_2CO_3 . . .
$(KHCO_3)_2$	200,22	2,17	92,27	4,99	10,84	K_2CO_3 . . .
$NH_4HCO_3.NH_4CO_2NH_2$	157,11	1,6	98,20	6,36	10,42	—
$MgCO_3$	84,32	2,98	28,30	11,86	35,34	MgO . . . .
$CaCO_3$	100,07	2,71	36,93	9,99	27,08	CaO . . . .
$BaCO_3$	197,4	4,3	45,91	5,07	21,78	BaO . . . .
$(PbCO_3)_2.Pb(OH)_2$ . .	775,6	6,9	112,4	1,29	8,90	3 PbO . . .
$Na_3PO_4.12H_2O$ . . .	380,23	1,63	233,27	2,63	4,29	Na_3PO_4 . . .
$NaNH_4HPO_4.4H_2O$.	209,15	1,55	134,94	4,78	7,41	$NaPO_3$ . . .
$(NH_4)_3PO_4$	149,17	1,45	102,87	6,70	9,72	H_3PO_4 . . .
$(NH_4)_2H_2P_2O_6 + O$ . .	196,13	—	—	5,09	—	$H_4P_2O_7$ . . .
$(NH_4MgPO_4.6H_2O)_2$.	491,0	1,7	288,82	2,04	3,46	$Mg_2P_2O_7$ . .
$CaSiO_3.H_2O$	134,15	—	—	7,45	—	$CaSiO_3$ . . .
$Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$ . .	258,09	—	—	3,87	—	$Al_2O_3.2SiO_2$.
$Ca(OH)_2$	74,09	2,08	35,62	13,50	28,07	CaO . . . .
$Al_2O_3.3H_2O$	155,99	2,9	53,79	6,41	18,59	Al_2O_3 . . .
$TiO_2.2H_2O$	115,93	—	—	8,63	—	TiO_2 . . . .
$(CaF_2)_2 + SiO_2$	156,14 60,06	3,16 2,20	49,41 27,30	4,62	13,03	2 CaO . . .
NH_4Br	97,96	2,39	40,99	10,21	24,40	—
NH_4Cl	53,50	1,53	34,97	18,69	28,60	—

I
feuerschützender chemischer Substanzen

Mol.-Gew.	Spez. Gew.	Mol.-Vol.	g aus 1 kg Subst.	ccm aus 1 L Subst.	Flüchtige Gase	Mol.-Gew.	Mol.-Vol.	g aus 1 kg Subst.	L aus 1 L Subst.
701,25	1,84	381,1	709	562	$16H_2O$	288,26	358,4	291	529
201,27	2,4	83,9	528	378	$10H_2O$	180,16	224	472	1010
157,30	—	—	597	—	$2NH_3$	34,06	44,8	129	—
					$4H_2O$	72,06	89,6	273	
106,0	2,5	42,4	370	222	$10H_2O$	180,16	224	630	1174
219,29	2,3	95,3	494	319	$10H_2O$	180,16	224	406	750
					CO_2	44	22,4	99	75
323,56	1,7	190,3	739	—	$2NH_3$	34,06	44,8	78	—
					CO_2	44	22,4	101	
					$2H_2O$	36,03	44,8	82	
138,2	2,43	56,9	793	747	$2H_2O$	36,03	44,8	207	589
138,2	2,43	56,9	690	616	H_2O	18,02	22,4	90	243
					CO_2	44	22,4	220	243
—	—	—	—	—	$3NH_3$	51,1	67,2	325	684
					$2CO_2$	88	44,8	560	456
					H_2O	18,02	22,4	115	228
40,32	3,6	11,2	478	396	CO_2	44	22,4	522	792
56,07	3,3	17	560	460	CO_2	44	22,4	440	607
153,4	5,72	26,8	777	584	CO_2	44	22,4	223	488
669,6	9,4	71,2	863	634	$2CO_2$	88	44,8	113	399
					H_2O	18,02	22,4	23	199
164,0	2,5	65,6	431	281	$12H_2O$	216,20	268,8	568	1152
102,04	2,48	41,2	488	305	NH_3	17,03	22,4	81	166
					$5H_2O$	90,08	112	430	830
98,06	1,88	52,2	657	507	$3NH_3$	51,10	67,2	343	653
178,11	2,0	89,1	908	—	$2NH_3$	34,06	44,8	174	—
222,72	3,06	72,8	453	252	$2NH_3$	34,06	44,8	69	155
					$13H_2O$	234,21	291,2	477	1008
116,13	—	—	866	—	H_2O	18,02	22,4	134	—
222,06	—	—	860	—	$2H_2O$	36,04	44,8	140	—
56,07	3,3	17	757	474	H_2O	18,02	22,4	243	629
101,94	3,96	25,7	654	473	$3H_2O$	54,05	67,2	346	1249
79,9	4,26	18,8	689	—	$2H_2O$	36,03	44,8	311	—
112,14	3,3	34	519	443	SiF_4	104,06	22,4	481	292
—	—	—	—	—	NH_3	17,03	22,4	174	547
					HBr	80,93	22,4	826	547
—	—	—	—	—	NH_3	17,03	22,4	318	641
					HCl	36,47	22,4	682	641

Tabelle I

Chemische Daten für die Wirkungsweise

Substanz	Mol.-Gew.	Spez. Gew.	Mol.-Vol.	Mol in 1 kg	Mol in 1 L	Fester Rückstand
$MgCl_2 . 6 H_2O$	203,34	1,56	130,35	4,92	7,67	MgO . . . .
$CaCl_2 . 6 H_2O$	219,05	1,65	132,76	4,57	7,53	$CaCl_2$ . . . .
$BaCl_2 . 2 H_2O$	244,4	3,10	78,84	4,09	12,68	$BaCl_2$ . . . .
$ZnCl_2 + H_2O$	136,29 18,02	2,92	46,68 18,02	6,48	15,46	ZnO . . . .
$SnCl_2 + 2 H_2O$	225,64	2,70	83,56	4,43	11,97	SnO . . . .
$SnCl_4 + 2 H_2O$	260,54 36,03	2,28	114,26 36,03	3,37	6,65	SnO_2 . . . .
$(NH_4)_2SO_4$ (+ 2 O) . .	132,15	1,77	74,66	7,57	13,39	—
$CuSO_4 . 5 H_2O$ (+ C) . .	249,72	2,29	109,04	4,0	9,17	Cu . . . . .
$MgSO_4 . 7 H_2O$ (+ C + O)	246,50	1,68	146,73	4,06	6,81	MgO . . . .
$CaSO_4 . 2 H_2O$ (+ 2 C)	172,16	2,32	74,21	5,81	13,48	CaS . . . .
$BaSO_4$ (+ 2 C)	233,5	4,5	51,90	4,28	19,27	BaS . . . .
$ZnSO_4 . 7 H_2O$ (+ 2 C + 3 O)	287,55	1,96	146,71	3,48	6,81	ZnO . . . .
$Al_2(SO_4)_3 . 18 H_2O$ . . .	666,42	1,62	411,36	1,50	2,43	Al_2O_3 . . . .
$[NaAl(SO_4)_2 . 12 H_2O]_2$.	916,70	1,68	547,29	1,09	1,83	$Na_2O . Al_2O_3$.
$[NH_4Al(SO_4)_2 . 12 H_2O]_2$.	906,80	1,64	552,93	1,10	1,81	Al_2O_3 . . . .
$KCr(SO_4)_2 . 12 H_2O$ . .	499,4	1,84	271,41	2,0	3,68	$KCr(SO_4)_2 . H_2O$
$FeSO_4 . 7 H_2O$	278,02	1,89	147,15	3,60	6,80	FeO . . . .
$NiSO_4 . 7 H_2O$	280,86	1,98	141,85	3,56	7,05	NiO . . . .
$CoSO_4 . 7 H_2O$	281,15	1,93	145,67	3,56	6,86	CoO . . . .

(Fortsetzung)
feuerschützender chemischer Substanzen

Mol.-Gew.	Spez. Gew.	Mol.-Vol.	g aus 1 kg Subst.	ccm aus 1 L Subst.	Flüchtige Gase	Mol.-Gew.	Mol.-Vol.	g aus 1 kg Subst.	L aus 1 L Subst.
40,32	3,6	11,2	198	86	$5\,H_2O$	90,08	112,0	443	859
					$2\,HCl$	72,94	44,8	359	344
110,99	2,15	51,6	508	389	$6\,H_2O$	108,10	134,4	492	1012
208,27	—	—	852	—	$2\,H_2O$	36,03	44,8	147	568
81,37	5,42	15,0	527	232	$2\,HCl$	72,94	44,8	473	692
134,7	6,3	21,4	597	256	$2\,HCl$	72,94	44,8	323	536
					H_2O	18,02	22,4	80	268
150,7	6,95	21,7	508	144	$4\,HCl$	145,88	89,6	492	596
—	—	—	—	—	N_2	28,02	44,8	212	600
					$4\,H_2O$	72,06	89,6	545	1200
					SO_2	64,07	22,4	485	300
63,57	8,93	7,1	254	65	SO_2	64,07	22,4	257	205
					CO_2	44	22,4	176	205
					$5\,H_2O$	90,08	112	361	1027
40,32	3,6	11,2	163	76	SO_2	64,07	22,4	260	153
					CO_2	44	22,4	178	153
					$7\,H_2O$	126,11	156,8	512	1069
72,14	2,8	25,8	419	347	$2\,CO_2$	88	44,8	511	604
					$2\,H_2O$	36,03	44,8	209	604
169,5	4,25	39,9	726	769	$2\,CO_2$	88	44,8	377	863
81,37	5,70	14,3	283	97	$2\,CO_2$	88	44,8	306	305
					SO_2	64,07	22,4	222	153
					$7\,H_2O$	126,11	156,8	439	1069
101,94	3,96	25,7	153	63	$3\,SO_3$	240,21	67,2	360	163
					$18\,H_2O$	324,29	403,2	487	980
62,0	2,39	25,9	67	47	$4\,SO_3$	320,28	89,6	349	164
101,94	3,96	25,7	111	47	$24\,H_2O$	432,38	537,6	472	984
101,94	3,96	25,74	112	47	$2\,NH_3$	34,06	44,8	37,5	81
					$4\,SO_3$	320,28	89,6	353	162
					$25\,H_2O$	450,4	560	497	1014
301,24	—	—	603	—	$11\,H_2O$	198,18	246,4	397	908
71,84	5,7	12,6	258	86	SO_3	80,07	22,4	288	152
					$7\,H_2O$	126,11	156,8	453	1065
74,68	6,66	11,2	266	79	SO_3	80,07	22,4	285	158
					$7\,H_2O$	126,11	156,8	449	1105
74,97	6,3	11,9	267	82	SO_3	80,07	22,4	285	154
					$7\,H_2O$	126,11	156,8	448,5	1076

herabgesetzt, daß der Partialdruck des Sauerstoffs an der Oberfläche durch die Anwesenheit nichtbrennbarer Gase erniedrigt wird.

Eine weitere chemische Ursache ist die Bildung von Schutzschichten durch Verkrusten, Sintern oder Schmelzen, wodurch neben der reinen Wärmebindung eine mechanische Wirkung auf die Brennbarkeit erzielt wird. Je nach der Temperatur, bei der Verkrustung, Sinterung oder Schmelzung eintritt, kann sich die Schutzwirkung sowohl unterhalb der Verbrennungstemperatur als auch während des Brennens selbst einstellen. Solche Schutzschichten bestehen zum Teil aus Schmelzen wie Phosphorsäure oder Borsäure und ihren Salzen, Sulfaten, Karbonaten, Silikaten und Chloriden. Besonders gute Schutzschichten bilden Vanadate, Molybdate und Wolframate. Erdige Schutzschichten bestehen aus Kieselsäure, Aluminiumoxyd, Magnesiumoxyd und anderen Metalloxyden, soweit sie bei den betreffenden Temperaturen nicht schmelzen.

Neuerdings sind sehr wirksame Feuerschutzmittel ausgebildet worden, indem statt der sonst üblichen gesinterten oder geschmolzenen Schutzschichten solche Schutzschichten entstehen, die durch Beimischung bestimmter organischer Stoffe (Kunstharze und ähnliche) eine Auflockerung bzw. ein schaumartiges Aufblähen bedingen, sobald diese der Einwirkung eines Brandes ausgesetzt werden. Dadurch entsteht ein ähnlicher Schutz, wie die Natur ihn selbst durch Bildung der Holzkohle schafft, die gleichfalls die dahinter liegenden noch nicht verbrannten Teile bis zu einem gewissen Grade schützt.

Eine Systematik feuerschützender chemischer Verbindungen geben zu wollen, ist heute aus dem Grunde schwierig, weil in der Praxis sehr vielfältige Mischungen angewendet werden, die Systematik aber zunächst einmal die Wirksamkeit der einzelnen Mischbestandteile feststellen muß. Die angefügten Tabellen beschränken sich daher auf das Aufzeigen der Wirksamkeit anorganischer Feuerschutzmittel, und ich behalte mir vor, das Prinzip auf die Wirksamkeit organischer Feuerschutzmittel auszudehnen.

In Tabelle I sind die für die Wirksamkeit zur Herstellung chemischer Feuerschutzmittel in Betracht kommenden physikalisch-chemischen Konstanten aller für die Herstellung chemischer Feuerschutzmittel vorgeschlagenen chemischen Verbindungen

zusammengestellt, soweit sie sich ermitteln lassen. Für das praktische Aufbringen bzw. Einbringen würde noch die Löslich-

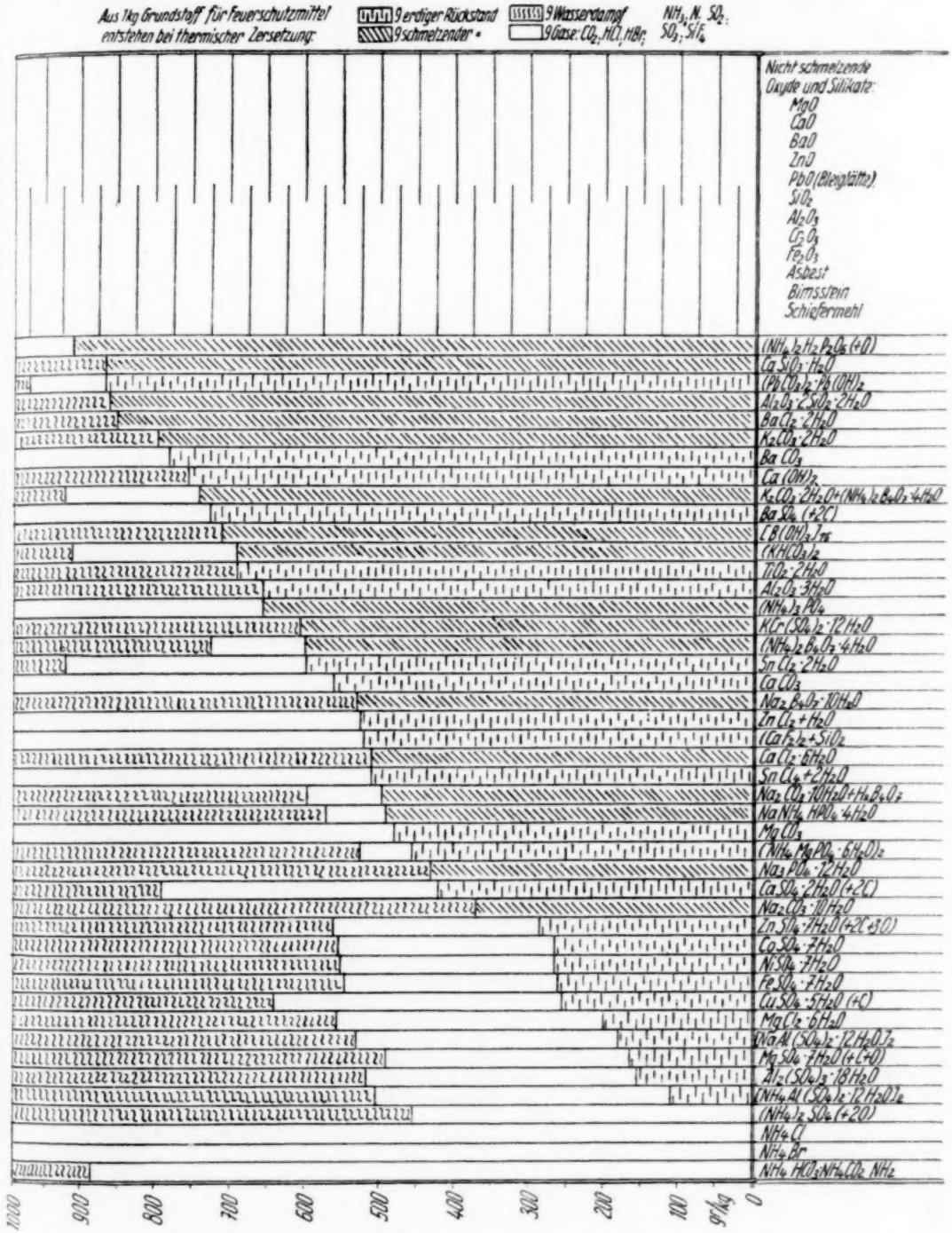


Fig. 1. Graphische Darstellung der chemischen Wirkungsweise feuerschützender chemischer Substanzen

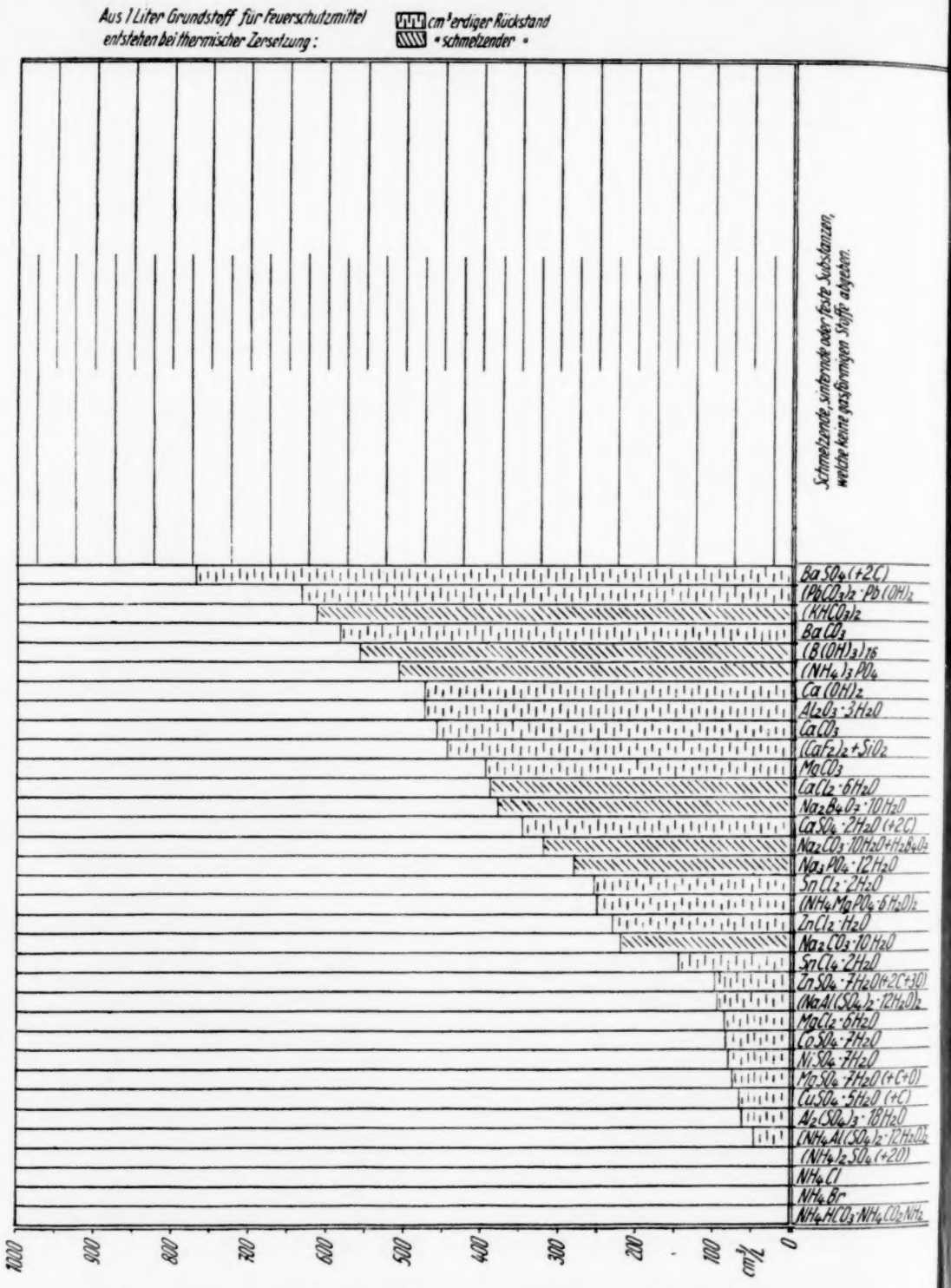


Fig. 2. Graphische Darstellung der chemischen Wirkungsweise feuerschützender chemischer Substanzen

keit der Substanzen in Wasser, gegebenenfalls in anderen Lösungsmitteln, und die Abhängigkeit dieser Löslichkeit von der Temperatur eine Rolle spielen, die im einzelnen abzuhandeln den Umfang der vorliegenden Arbeit übersteigen würde, als

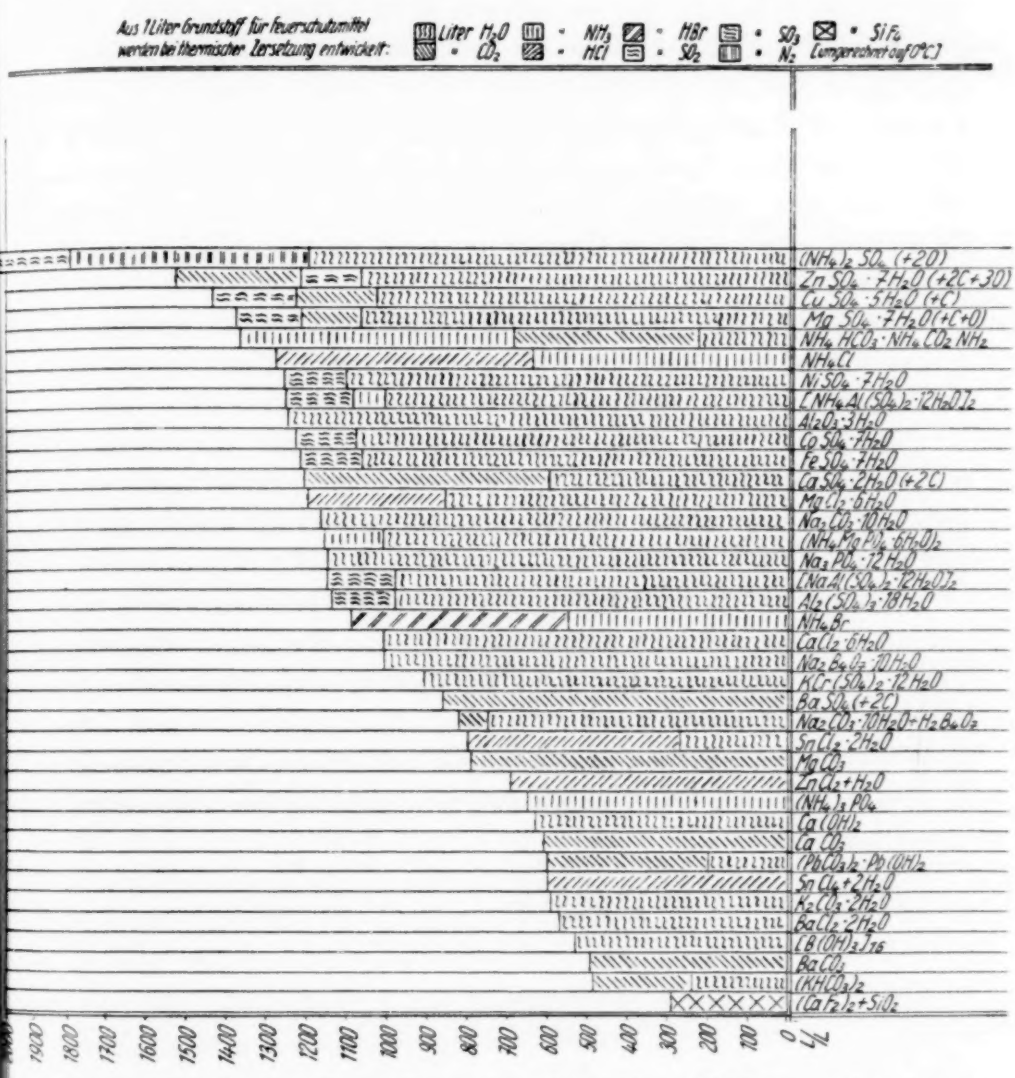


Fig. 3. Graphische Darstellung der chemischen Wirkungsweise feuerschützender chemischer Substanzen

Grundlage für die Wirksamkeit auch außer Betracht gelassen werden kann.

Fig. 1 enthält in graphischer Aufzeichnung die erdigen und die schmelzenden Rückstände, die aus 1 kg Grundstoff für Feuerschutzmittel bei thermischer Zersetzung bis 800° C ent-

stehen, und die entweichenden flüchtigen Zerfallsprodukte, und zwar getrennt nach Wasserdampf einerseits und Gasen andererseits (CO_2, HCl, HBr, NH_3, N_2, SO_2, SO_3, SiF_4). Zu dieser Tabelle ist zu bemerken, daß in einigen Fällen in der Praxis eine größere Menge von Gasen aus dem Grunde entsteht, weil der Kohlenstoff des Holzes an der Reaktion teilnimmt durch Bildung von Kohlendioxyd, und zwar bei $CuSO_4$, $CaSO_4$, $BaSO_4$, Ferner bei $MgSO_4$, $ZnSO_4$, bei denen außer dem Kohlenstoff des Holzes auch der Sauerstoff der Luft an der Reaktion mehr oder weniger beteiligt wird. Schließlich beteiligt sich der Sauerstoff allein an der Umsetzungsreaktion von $(NH_4)_2SO_4$ und $(NH_4)_2H_2P_2O_6$.

In Fig. 2 ist graphisch aufgezeichnet, welche Raumteile erdigen bzw. schmelzenden Rückstandes aus 1 Liter Grundstoff bei thermischer Zersetzung bis 800° C entstehen.

In Fig. 3 sind die entstehenden Schutzgase im einzelnen aufgezeichnet, und zwar in Raumteilen aus 1 Liter Grundstoff entstehend bei einer Zersetzung bis 800° C, umgerechnet auf 0° C.

Wenn im Vorstehenden der Versuch gemacht wird, die chemischen Grundlagen aufzuzeigen für die Wirksamkeit chemischer Verbindungen, die zur Herstellung chemischer Feuerschutzmittel Anwendung finden, so hoffe ich damit einen Beitrag zu leisten zu der immer wichtiger werdenden Frage des Schutzes unseres Nationalvermögens gegen Verluste durch Brandschäden.

Berlin-Charlottenburg.

Zur Kenntnis des „Latschenkiefernöles“ (Ol. pini pumilionis)

Von **A. Loesche**-Leipzig[1])

(Eingegangen am 20. Juli 1936)

Das Öl aus den Nadeln und jungen Zweigen der Latschenkiefer (Pinus pumilio) wird in den bayrischen und österreichischen Alpenländern durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen. Es weicht durch einen eigentümlich fettigen Geruch und durch besondere Heilwirkung von den Ölen anderer Pinusarten ab. Es ist vielfach untersucht worden[2]). Die nachfolgenden Berichte entstammen der Praxis 10-jähriger Erfahrungen bei der Gewinnung des Latschenkiefernöles im Hochgebirge.

Die zur Untersuchung benötigten Latschenkiefern wurden im Tiroler Lermooser Alpgebiet in einer Höhe von etwa 2000 m von Ende Mai bis Juni geschlägert. Das Material wurde in Bündeln von etwa 20 kg auf langen Drahtseilen zu Tal befördert. Nach einer Lagerung von 4 Wochen, die sich nach Erfahrungen für gleichmäßige Ausbeute als zweckmäßig erwies, wurden die Latschenkiefernzweige nach Zerkleinerung in einer Häckselmaschine mit direktem Wasserdampf destilliert.

Um die Bildung des ätherischen Öles im ersten Wachstumsstadium zu erkunden, wurden auch die jungen Triebe der

---

[1]) Nach einem Referat gehalten auf der Tagung Deutscher Naturforscher und Ärzte in Hannover, September 1934.

[2]) Vgl. hierzu: A. Atterberg, Berl. Ber. **14**, 2531 (1881); J. Bertram u. H. Walbaum, Arch. d. Pharm. **231**, 297 (1893); E. Böker, Wallachfestschrift 1909; E. Böker u. A. Hahn, dies. Journ. **83**, 489 (1911); B. S. Rao u. I. L. Simonsen, Journ. chem. Soc. **127**, 2494 (1925); und auf die ausführlichen Untersuchungen von H. Wienhaus u. H. Nahme, Schimmel-Berichte (Jubiläumsausgabe 1929) 235; ferner H. Nahme, Diss. Göttingen (1927) sei verwiesen.

Latschenkiefer im Mai zur Untersuchung herangezogen. Bei der Destillation der jungen Triebe machte sich im Destillierraum ein intensiver Geruch nach Citronenöl bemerkbar[1]).

Die Destillate der Latschenkieferntriebe und der Schlägerung vom Mai und Juni zeigten eine schwachgrüne Farbe, ähnlich der des Bergamottöles, was auf Löslichkeit des Kupfers durch Fettsäuren des Destillates beruht.

Über die bei der Destillation an Ort und Stelle erhaltenen Ausbeuten fehlen zuverlässige Angaben. Ich habe in der Praxis darüber folgende Werte ermitteln können, bei Verwendung von etwa 800—1000 kg Destillationsmaterial:

Latschenkieferntriebe Ausbeute	0,03 %
Mai-Juni-Schlägerungen . . .	0,05 %
August-Oktober-Schlägerungen	0,075 %

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Öle der verschiedenen Wachstumsperioden sind aus nachstehender Tabelle ersichtlich.

	d_{20°	α_D	n_{D20°	Estergehalt	Löslich in 90% Alkohol
L-Spitzen . .	0,8782	− 10° 9′	—	11,16 %	1 : 4,5
Mai	0,8752	− 13°	—	9,24 %	1 : 5,5
Juni	0,8718	− 14° 9′	1,47680	7,5 %	1 : 5,4
Juli	0,8707	− 8° 5′	1,47760	5,2 %	1 : 5
August . . .	0,8700	− 8° 45′	—	5,2 %	1 : 6
Septbr.-Oktober	0,8732	− 6° 7′	1,47790	5,28 %	1 : 7
Grenzwerte nach Schimmel & Co.	0,860 bis 0,875	− 4° bis − 15° 20′	1,475 bis 1,480	3—8 %	1:4,5 bis 1:8

Bemerkenswert ist die relativ starke Linksdrehung der drei ersten Öle, die schwächere der drei folgenden. Die Dichte scheint mit dem Estergehalt (Bornylacetat) zu korrespondieren.

Die Öle der verschiedenen Wachstumsperioden, die ja Schlüsse auf die Bildung des ätherischen Öles in der Pflanze gestatten, sollten im Sinne der Wienhaus-Nahmeschen Arbeit

[1]) Bildung von Limonen in den Nadeln [Th. Weevers, Die Bildung aromatischer Stoffe und Terpene in der Pflanze. Koninklijke Akademie van Wetenschappen, Amsterdam. Proceedings Vol. XXXVII, Nr. 3, S. 184 (1934)].

(a. a. O.) weiter studiert werden. Unvorhergesehen eingetretener Verhältnisse halber mußten diese Arbeiten abgebrochen werden; sie sind späteren Untersuchungen vorbehalten.

Ich habe auch die Feststellung machen können, daß im Geruch der Öle aus verschiedenen Wachstumsphasen ein Unterschied vorhanden ist. Gleiche Beobachtungen konnten an Ölen aus Latschenkiefern der verschiedenen Höhen- und Sonnenlagen festgestellt werden. Auch die Bodenbeschaffenheit hat einen gewissen Einfluß auf den Charakter des Öles. Durch längere Übung können diese Geruchsunterschiede mit Hilfe der „Inhalationsprobe“ [1]) festgestellt werden. Die „Inhalationsprobe“ führt man zweckmäßig in der Weise aus, daß man in Porzellanschälchen, die über kleiner Flamme erhitzt werden, gleiche Mengen Wasser, etwa 50 ccm, mit 5 Tropfen Öl zur Verdampfung bringt, und die entstehenden Dämpfe einatmet. Die Probe ist sehr empfindlich und können bei einiger Übung leicht Unterschiede im Charakter der Öle festgestellt werden.

Die Öle der Frühjahrs-Schlägerung, wie auch die Öle aus Latschenkiefern aus Sonnenlagen sind im Geruch „zart und weich“, während der Geruch der Öle aus Herbst-Schlägerungen und von Ölen aus Latschenkiefern aus Schattenlagen „härter und fettiger“ ist.

Nach orientierenden Versuchen sind bei den verschiedenen Ölen mit Micrococcus catarrhalis und Streptococcus haemolyt. Unterschiede in bakterizider Wirkung festzustellen gewesen.

---

[1]) Die Inhalationsprobe kann auch bei der Untersuchung von Handelsölen auf Verfälschungen verwandt werden.

Über das Neutron und zur Struktur der Atomkerne

Von **Carl Lorey**-Leipzig

(Eingegangen am 17. August 1936)

Die im Jahre 1926 vom Verfasser in seinem Aufsatz „Die Ableitung der Atomgewichte aus dem Atombau“ [1]) ausgesprochenen Prinzipien erforderten die Annahme eines elektrisch neutralen Atombausteins mit der relativen Masse von einer Atomgewichtseinheit. Dieses Elementarteilchen wurde — eben wegen seines elektrisch neutralen Zustandes — als „Neutron“ bezeichnet. Durch die Arbeiten von J. Chadwick und anderen [2]) wurde 1932 und später die vollkommene Richtigkeit dieser Annahme bestätigt.

Stellt man sich auf den Standpunkt, daß Protonen und Neutronen im Atomkern nicht durch dichte Packung, sondern durch dynamische Kräfte zusammengehalten werden [3]), so ist nur ein kleiner Schritt nötig, sowohl den Protonen als auch den Neutronen Energieniveaus zuzuschreiben. Dieser Schritt aber gestattet, für beide Elementarteilchen ähnliche Überlegungen und Betrachtungen durchzuführen, wie sie N. Bohr [4]) für die Elektronen in der Atomhülle entwickelte.

---

[1]) Inauguraldissertation Lorey, II. Teil, S. 117, Leipzig 1926/27.

[2]) J. Chadwick, Proc. roy. Soc. Lond. **136**, 692 (1932); Nature Lond. **129**, 312 (1932); J. Chadwick u. M. Goldhaber, Nature Lond. **134**, 237 (1934).

[3]) C. D. Ellis, Proc. roy. Soc. Lond. (A) **101**, 1 (1922); C. D. Ellis u. H. W. B. Skinner, Proc. roy. Soc. Lond. (A) **105**, 60, 165, 185 (1925); S. C. Lind, Chem. Zentralbl. **1929**, I, 1181; J. Estermann u. O. Stern, Physic. Rev. **45**, 764 (1934); I. I. Rabi, J. B. N. Kellog u. J. R. Zacharias, Physic. Rev. **46**, 163 (1934).

[4]) N. Bohr, „Der Bau der Atome und die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Elemente“, Z. Physik **9**, 1 (1922), III. Abschnitt.

Außer dem Isotopen des Elementes Wasserstoff mit dem Atomgewicht 1 (leichter Wasserstoff) ist bisher kein einziger weiterer Fall bekannt, bei dem das Atomgewicht eines Isotopen kleiner ist als die doppelte Kernladungszahl des entsprechenden Elementes; es kann demnach angenommen werden, daß den Protonen mindestens die gleiche Anzahl von Neutronen zugeordnet ist, die als Neutronen erster Ordnung bezeichnet werden sollen. Da die Isotopen der Elemente jedoch meist größere Atomgewickte haben, als die doppelte Kernladungszahl angibt, so sind noch weitere Neutronen in Betracht zu ziehen; sie scheinen durch eine andersartige Konfiguration ausgezeichnet zu sein und sollen als Neutronen zweiter Ordnung oder als „Ballastneutronen" bezeichnet werden. Die beim Beschuß des Berylliums durch Polonium-α-Strahlen auftretenden und erstmalig von J. Chadwick[1]) beobachteten Neutronen gehören wahrscheinlich zur Kategorie dieser Ballastneutronen.

Ehe auf die Grundsätze eingegangen wird, die zum schematischen Aufbau der Atomkerne nötig sind, soll an mehreren Beispielen gezeigt werden, in welch frappierender Weise sie den tatsächlich vorliegenden Verhältnissen in bezug auf den Bereich der Isotopen und ihre Atomgewichte gerecht werden. In der folgenden Tabelle gibt bei den einzelnen Elementen die obere Reihe an: Kernladungszahl (eingeklammert), Symbol des Elementes und die der Elektronenkonfiguration entsprechend angenommene Konfiguration der Protonen. Darunter stehen die den Protonen zugeordneten Neutronen erster Ordnung, denen ebenfalls die Elektronenkonfiguration zuerteilt wurde. Dann folgen die Atomgewichte der bisher nachgewiesenen Isotopen des Elementes, und dahinter stehen die Neutronen zweiter Ordnung — Atomgewichtszahl minus doppelte Kernladungszahl — in der für sie angenommenen und der Protonenkonfiguration angepaßten quantenmäßigen Gruppierung. Das läßt sich leicht ermöglichen, wenn man den Ballastneutronen nicht die jetzt gebräuchliche Elektronenkonfiguration zuerteilt, sondern diejenige, die N. Bohr in seinen ersten Veröffentlichungen über den Atombau annahm[2]).

---

[1]) A. a. O. [2]) A. a. O.

Eine Tabelle für sämtliche Elemente würde den Rahmen dieser Veröffentlichung weit überschreiten, weshalb nur eine kleine Auswahl gebracht wird, die dem Verfasser besonders instruktiv scheint und wahrscheinlich auch genügt, um die Anwendung der Aufbauprinzipien sinnfällig vor Augen zu führen. (Vorbemerkung: Protonen und Neutronen sind durch eine waagerechte Doppellinie getrennt; Neutronen erster und zweiter Ordnung durch eine einfache Linie.)

(4) Be 2 2

	2	2	→ Neutronen erster Ordnung
9	—	1	→ Ballastneutron

(12) Mg 2 2 6 2

	2	2	6	2 → Neutronen erster Ordnung
24			—	—
25			—	1 → Ballastneutronen
26			—	2

(34) Se 2 2 6 2 6 10 2 4

	2	2	6	2	6	10	2 4
74			—		—	2	4
76			—		—	4	4
77			—		1	4	4
78			—		2	4	4
80			—		4	4	4
82			2		4	4	4

(47) Ag 2 2 6 2 6 10 2 6 10 1

	2	2	6	2	6	10	2	6	10 1
107			—		—	—		6	6 1
109			—		—	2		6	6 1

(48) Cd 2 2 6 2 6 10 2 6 10 2

	2	2	6	2	6	10	2	6	10 2
110			—		—	—		6	6 2
111			—		—	1		6	6 2
112			—		—	2		6	6 2
113			—		—	3		6	6 2
114			—		—	4		6	6 2
116			—		2	4		6	6 2

(49) In 2 2 6 2 6 10 2 6 10 2 1

	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	1
115			—		—	4		6	6		1

(50)	Sn	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2	
		2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2	
	112			—		—	—		4	6		2	
	114			—		—	—		6	6		2	
	115			—		—	1		6	6		2	
	116			—		—	2		6	6		2	
	117			—		—	3		6	6		2	
	118			—		—	4		6	6		2	
	119			—		1	4		6	6		2	
	120			—		2	4		6	6		2	
	121			—		3	4		6	6		2	
	122			—		4	4		6	6		2	
	124			2		4	4		6	6		2	
(51)	Sb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	3	
		2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	3	
	121			—		—	4		6	6		3	
	123			—		2	4		6	6		3	
(52)	Te	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	4	
		2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	4	
	126			—		2	4		6	6		4	
	128			—		4	4		6	6		4	
	130			2		4	4		6	6		4	
(53)	J	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	5	
		2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	5	
	127			—		—	4		6	6		5	
(54)	X	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	6	
		2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	6	
	124			—		—	—		2	6		8	
	126			—		—	—		4	6		8	
	128			—		—	—		6	6		8	
	129			—		—	1		6	6		8	
	130			—		—	2		6	6		8	
	131			—		—	3		6	6		8	
	132			—		—	4		6	6		8	
	134			—		2	4		6	6		8	
	136			—		4	4		6	6		8	
(55)	Cs	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	6	1
	133	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	6	1
	133			—		—	2		6	6		8	1
(56)	Ba	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	6	2
		2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	6	2
	135			—		—	1		6	6		8	2
	136			—		—	2		6	6		8	2
	137			—		—	3		6	6		8	2
	139			—		—	4		6	6		8	2

(82)	Pb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	2
		2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	2
	203			—		—	3		6	6	6		8	8		2
	204			—		—	4		6	6	6		8	8		2
	205			—		1	4		6	6	6		8	8		2
	206			—		2	4		6	6	6		8	8		2
	207			—		3	4		6	6	6		8	8		2
	208			—		4	4		6	6	6		8	8		2
	209			1		4	4		6	6	6		8	8		2
	210			2		4	4		6	6	6		8	8		2
(86)	Rn	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	6
		2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	6
	219			—		—	3		6	6	6		8	8		10
	220			—		—	4		6	6	6		8	8		10
	222			—		2	4		6	6	6		8	8		10

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, wurde vor allem eine Verdopplung der Kernladungszahl erstrebt, um die Höhe des Atomgewichtes zu erreichen oder in dessen Nähe zu gelangen. Diese Verdopplung wurde erzielt durch Zuordnung der gleichen Anzahl Neutronen, wie sich Protonen im Kern befinden. Die dann am Atomgewicht noch fehlende Masse wird durch Ballastneutronen aufgefüllt. Bezeichnet man die Energieniveaus schematisch als Quantengruppen und teilt man diese in Haupt- und Untergruppen ein, so lautet der hauptsächliche Grundsatz: Jede vollständige Untergruppe der n^{ten} Hauptgruppe vermag noch $2(n-1)$ Ballastneutronen aufzunehmen. Z. B. bei Nr. 34, Selen: Vollständige Untergruppen sind II_2, III_2 und III_3, daher vermögen sie in der II. Hauptgruppe noch $2 \cdot 1 = 2$ Neutronen, in der III. Hauptgruppe je $2 \cdot 2 = 4$ Neutronen aufzunehmen. — Ist eine Untergruppe nicht vollständig, so wird sie nur soviel Neutronen aufnehmen können, wie Protonen in ihr vorhanden sind. Wie in einer späteren Arbeit gezeigt werden soll, besteht ein deutlicher Zusammenhang zwischen Radioaktivität und Neutronenzahl in der äußersten Quantengruppe des Atomkernes. Ist nämlich die Gesamtzahl der Neutronen in einer solchen Gruppe größer als die Gesamtzahl der Protonen, so liegt stets ein instabiles Element, und zwar ein α-Strahler vor.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

Über das Pinenchlorhydrat

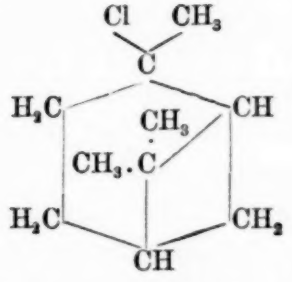
Von **Hans Meerwein** und **Julius Vorster**[1])

Mit 1 Figur

(Eingegangen am 15. Juli 1936)

Im Verlaufe einer Diskussion über den Mechanismus der Bildung von 2,6-Dihalogencamphanen bei der Einwirkung von Chlor und Brom auf Pinen, äußert sich Kondakow[2]) auch über das wahre tertiäre Pinenchlorhydrat, dessen Entstehung bei der Einwirkung von Salzsäure auf Pinen bei tiefen Temperaturen O. Aschan[3]) und wir[4]) unabhängig voneinander nachgewiesen haben. Nach Kondakow kann es noch nicht als festgestellt gelten, ob die von uns erhaltene krystallinische Verbindung das wahre tertiäre Pinenchlorhydrat, d. h. das Anlagerungsprodukt von Salzsäure an die Doppelbindung des Pinens von der Formel

I



darstellt, oder ob es eine „auf Kosten der Nebenvalenz des Pinens entstandene Komplexverbindung $C_{10}H_{16}\ldots HCl$ ist".

In der Tat besitzt das Pinenchlorhydrat in mancher Hinsicht die Eigenschaften einer Molekülverbindung. So zerfällt es beim Auflösen in Äther allmählich in seine Komponenten;

[1]) Diss. Königsberg 1923.
[2]) Ber. **62**, 152 (1929).
[3]) Chem. Zentralbl. **1921**, III, 629.
[4]) Ber. **55**, 2521 (1922).

z. B. beträgt die Dissoziation einer 10%igen Pinenchlorhydratlösung bei 0° innerhalb 15 Stunden bereits 10,9%. Irgend eine andere Veränderung des Pinenchlorhydrats findet in ätherischer Lösung nicht statt (s. u.). Es ist uns ferner trotz zahlreicher Versuche nicht möglich gewesen, das Chloratom im Pinenchlorhydrat durch die Hydroxylgruppe zu ersetzen, in ähnlicher Weise wie in so glatter Reaktion das Camphenchlorhydrat in Camphenhydrat übergeführt werden kann. Weder die Umsetzung mit feuchtem Silberoxyd noch die Hydrolyse mit einer auf −20° abgekühlten Kochsalzlösung unter ständiger Neutralisation der abgespaltenen Salzsäure ergab nachweisbare Mengen von Pinenhydrat. Die Reaktion bestand lediglich in einer Abspaltung von Salzsäure.

Trotzdem lassen eine Reihe anderer Beobachtungen keinen Zweifel darüber aufkommen, daß das Pinenchlorhydrat keine Molekülverbindung, sondern eine normale Valenzverbindung der obigen Formel I darstellt. Wir haben schon in unserer ersten kurzen Mitteilung darauf hingewiesen, daß man das Pinenchlorhydrat ebenso wie das Camphenchlorhydrat und das Triphenylchlormethan durch Zusatz einer hinreichenden Menge Äther derart reaktionsunfähig machen kann, daß es möglich ist, die freie Salzsäure neben dem sonst so überaus reaktionsfähigen Pinenchlorhydrat mit Natriumäthylatlösung zu titrieren. Wir halten es für ausgeschlossen, daß dies bei einer Molekülverbindung $C_{10}H_{16}\ldots HCl$ möglich wäre.

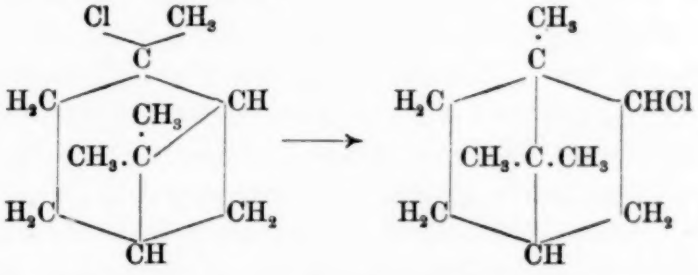
Ganz besonders beweiskräftig scheint uns eine Beobachtung zu sein, die wir bei den erwähnten Hydrolysierungsversuchen des Pinenchlorhydrats mit abgekühlter Kochsalzlösung gemacht haben. Hierbei wurde das in der weiter unten angegebenen Weise dargestellte Pinenchlorhydrat mit einer auf −20° abgekühlten Kochsalzlösung lebhaft turbiniert, wobei wir durch ständiges Zutropfenlassen von Natronlauge dafür Sorge trugen, daß die Kochsalzlösung stets nur ganz schwach sauer reagierte. Es zeigte sich nun, daß bei dem geringsten Alkaliüberschuß die Hydrolyse bzw. die Salzsäureabspaltung fast vollkommen aufhörte, obwohl, wie wir uns ausdrücklich überzeugten, noch der größte Teil des Pinenchlorhydrats unverändert war. Stellt man vorübergehend das Rührwerk ab, so tritt zunächst an der Trennungsfläche nach einigen Minuten

saure Reaktion ein, worauf nach Wiederanstellen des Rührwerks die Hydrolyse mit großer Geschwindigkeit fortschreitet. Diese Erscheinungen sind typisch für die Hydrolyse eines Chlorids, die durch Wasserstoffionen beschleunigt wird und sind völlig unvereinbar mit der Annahme einer Molekülverbindung, die doch zweifellos durch Alkali leichter gespalten werden müßte, als durch Säuren.

Hierzu kommt noch die weitgehende Analogie des Pinenchlorhydrats mit dem Camphenchlorhydrat, dessen Konstitution durch die Überführung in Camphenhydrat bewiesen ist. Diese Analogie erstreckt sich in erster Linie auf die Umlagerungserscheinungen, die diese beiden Chloride auszeichnen.

Es gelang uns durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in mit Petroläther verdünntes, reines Pinen bei -60 bis -70^0 unter sorgfältigstem Feuchtigkeitsausschluß und Absaugen des sich krystallinisch abscheidenden Pinenchlorhydrats unter gleichen Bedingungen, Präparate zu erhalten, welche einen Gehalt von etwa 70% Pinenchlorhydrat aufweisen. Der Rest besteht aus etwas unangegriffenem Pinen, Bornylchlorid (20 bis 25%) und Limonenchlorhydrat (5—7%). Das so gewonnene Pinenchlorhydrat bildet bei langsamer Krystallisation aus Petroläther lange, große, durchsichtige Krystallnadeln, welche je nach der Reinheit zwischen -25 und -5^0 schmelzen. Der Eigengeruch des Pinenchlorhydrats läßt sich nicht feststellen, da dasselbe beim Herausbringen an die Luft durch die Feuchtigkeit rasch zersetzt wird.

Charakteristisch ist die Leichtigkeit, mit der es sich in Bornylchlorid umlagert:



Bei -60^0 läßt sich das Pinenchlorhydrat bei Feuchtigkeitsabschluß ohne wesentliche Veränderung aufbewahren. Sobald sich jedoch das Pinenchlorhydrat auf etwa Zimmer-

temperatur erwärmt, findet unter plötzlicher Wärmeentwicklung und lebhafter Salzsäureabspaltung eine fast momentane Umlagerung in Bornylchlorid statt.

Bei einem mit 7,7 g ausgeführten Versuch stieg die Temperatur des Reaktionsgemisches innerhalb 4 Minuten von -25 auf 0^0, in weiteren 6 Minuten von 0 auf $+25^0$, um dann plötzlich auf $68{,}5^0$ emporzuschnellen. Weniger reine Pinenchlorhydrat-präparate zeigen diese Umwandlung schon bei tieferen Temperaturen. Ebenso kann man dieselbe bei tieferen Temperaturen durch Zusatz eines Katalysators ($SnCl_4$) momentan hervorrufen.

Durch Alkohol wird das Pinenchlorhydrat selbst bei tiefen Temperaturen momentan zersetzt. Es titriert sich also in alkoholischer Lösung wie freie Salzsäure. Nach Zusatz von Äther indessen verläuft die Neutralisation durch Natriumäthylat nicht momentan. Vielmehr beobachtet man die gleichen verzögerten Neutralisationserscheinungen wie beim Camphenchlorhydrat und Camphenbromhydrat, d. h. die durch Zusatz von Lauge auftretende alkalische Reaktion verschwindet stets wieder nach kurzer Zeit, bis die Gesamtmenge der Salzsäure abgespalten ist. Durch Zusatz von viel Äther (50 ccm auf 0,5 g) läßt sich, wie schon erwähnt, das Pinenchlorhydrat so weit inaktivieren, daß es durch alkoholische Natriumäthylatlösung nur äußerst langsam zersetzt wird, so daß damit die Möglichkeit gegeben ist, in ätherischer Lösung die freie Salzsäure unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator neben dem Pinenchlorhydrat zu titrieren. Damit ist die analytische Grundlage gegeben, welche es ermöglicht, den Verlauf der Umlagerung des Pinenchlorhydrats in Bornylchlorid kinetisch zu verfolgen. Trotz erheblicher experimenteller Schwierigkeiten, die durch die große Unbeständigkeit des Pinenchlorhydrats bedingt sind, vermochten wir auf diese Weise nachzuweisen, daß eine vollkommene Parallele dieser Umlagerung mit dem Übergang des Camphenchlorhydrats in Isobornylchlorid besteht.

Wir untersuchten die Umlagerung des Pinenchlorhydrats in Bornylchlorid bei 0^0 in folgenden Lösungsmitteln: Äther, Petroläther, Toluol, Chlorbenzol und Anisol. Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist aus folgender Figur ersichtlich.

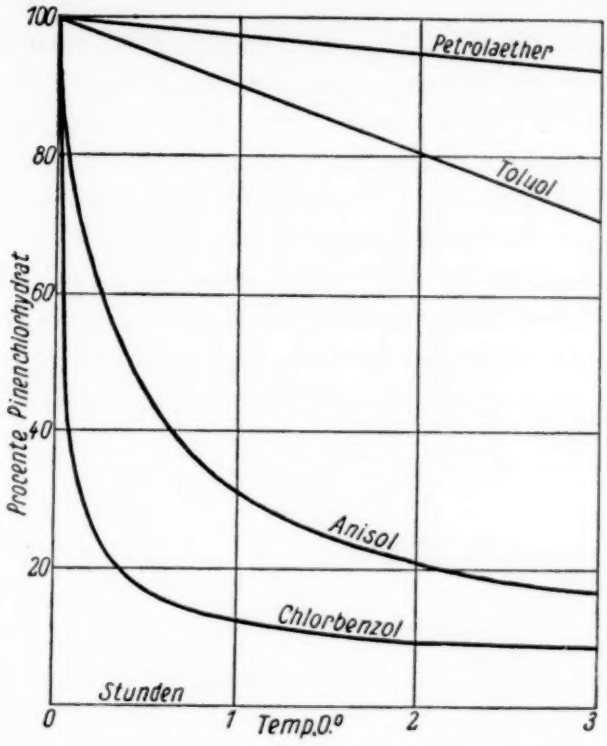


Fig. 1.

Die Umlagerungsgeschwindigkeiten des Pinenchlorhydrats ordnen sich, wie die nachfolgende Gegenüberstellung zeigt, annähernd in der gleichen Reihenfolge, wie sie bei der Umlagerung des Camphenchlorhydrats in Isobornylchlorid festgestellt worden ist; nur der in Chlorbenzol gefundene Wert fällt aus der Reihe heraus.

Lösungsmittel	Pinenchlorhydrat $t = 0°$; K	Camphenchlorhydrat $t = 40°$; K
Äther	sehr klein	sehr klein
Petroläther . .	0,0096	0,00062
Toluol . . .	0,1024	0,00396
Chlorbenzol . .	5,280	0,0123
Anisol . . .	0,995	0,0247

Bei der Beurteilung dieser Ergebnisse ist zu berücksichtigen, daß bei verschiedenen Versuchen in demselben Lösungsmittel die Geschwindigkeitskonstanten z. T. recht erheblich differieren, was auf geringe katalytische Beimengungen, insbesondere auf kleine Feuchtigkeitsmengen zurückzuführen ist, die sich beim Hantieren mit dem gegen Feuchtigkeit äußerst

empfindlichen Pinenchlorhydrat bei der niedrigen Temperatur kaum vermeiden lassen. Als die wahrscheinlich richtigsten Werte haben wir daher unter den zahlreich ausgeführten Versuchen diejenigen ausgewählt, welche die kleinste Geschwindigkeitskonstante aufwiesen. Daß unter diesen Umständen die Konstanz der K-Werte keine besonders günstige ist, ist nicht weiter verwunderlich. Immerhin lassen die folgenden in Toluol bzw. Petroläther ausgeführten Versuche erkennen, daß es sich auch bei der Umlagerung des Pinenchlorhydrats in Bornylchlorid um eine monomolekulare Reaktion handelt, für die die Gleichung gilt:

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x} .$$

Lösungsmittel Petroläther. Temp. 0°

t in Stdn.	Proz. Pinenchlorhydrat	K
0	100	—
12	87,39	0,0112
15	83,48	0,0120
20	82,16	0,0099
68	69,98	0,0052
	Mittel:	0,0096

Lösungsmittel Toluol Temp. 0°

t in Stdn.	Proz. Pinenchlorhydrat	K
0	100	—
0,25	97,82	0,0884
0,5	95,78	0,0861
1,08	91,08	0,0863
1,58	86,71	0,0902
2,08	79,82	0,1083
2,58	74,18	0,1156
3,08	69,65	0,1173
3,58	62,75	0,1270
	Mittel:	0,1024

Ebenso wie beim Camphenchlorhydrat verläuft die Umlagerung des Pinenchlorhydrats in ätherischer Lösung unmeßbar langsam. Es ist daher, wie schon erwähnt, möglich, das sonst leicht veränderliche Pinenchlorhydrat durch Zusatz von Äther zu stabilisieren.

Durch diese Versuche dürfte die vollkommene Parallele der beiden intramolekularen Atomverschiebungen: Pinenchlorhydrat → Bornylchlorid und Camphenchlorhydrat → Isobornylchlorid erwiesen sein. Gleichzeitig scheint uns damit der Beweis erbracht, daß Pinenchlorhydrat und Camphenchlorhydrat gleichgebaute Verbindungen sind, ersteres also eine normale Valenzverbindung und keine Molekülverbindung darstellt.

Beschreibung der Versuche

Darstellung des Pinenchlorhydrats

Als Pinenquelle diente griechisches Terpentinöl, das zur Befreiung von geringen Mengen an Oxydationsprodukten und von Feuchtigkeitsspuren zunächst 1 Stunde mit etwas festem Ätzkali erhitzt und hierauf im Wasserstoffstrom über Natrium destilliert wurde. Es siedete unter 200 mm Druck zwischen 114 und 117° und erstarrte beim Abkühlen mit einer Äther-Kohlensäuremischung zu farblosen, prismatischen Säulen, die bei ungefähr −60° schmelzen. Das so erhaltene Pinen darf sich beim Erwärmen mit pulverisiertem Ätzkali auf dem Wasserbade nicht färben.

Für die Darstellung des Pinenchlorhydrats benutzten wir eine Apparatur, die das Einleiten von Chlorwasserstoff in die petrolätherische Pinenlösung unter beständigem Rühren und unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit gestattete. Dieselbe besteht aus einem etwa 25 cm langen und 5 cm weiten Reagensglas, das durch einen dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen ist. Durch die mittlere Durchbohrung führt das T-förmige Gaseinleitungsrohr, das zugleich als Führung für die Achse des mit einem Quecksilberverschluß versehenen Rührers dient. Durch die zweite Durchbohrung ist ein Pentanthermometer eingeführt, das bis in die Reaktionsflüssigkeit hineinragt. Die dritte Durchbohrung trägt ein Gasableitungsrohr mit anschließendem Chlorcalciumrohr. Das Reaktionsgefäß wird durch ein Ätherkohlensäuregemisch abgekühlt, das sich in einem Weinholdschen Gefäß befindet[1]). Die Salzsäure wird durch zwei mit Schwefelsäure gefüllte Waschflaschen getrocknet. Als erste Waschflasche dient eine Woulfsche Flasche mit einem mit Quecksilber gefüllten Sicherheitsrohr, durch das die überschüssige Salzsäure entweichen kann. Zur Regulierung des Salzsäurestroms dient ein Quetschhahn, der sich zwischen der letzten Waschflasche und der Woulfschen Flasche befindet.

In ein Gemisch von 27,2 g Pinen und 9 g niedrig siedendem Petroläther wird unter fortwährendem Rühren bei −60

[1]) Die Reaktionsflüssigkeit muß beim Eintauchen in die Äther-Kohlensäuremischung unbedingt klar bleiben. Andernfalls ist das Pinen oder der Petroläther wasserhaltig und zur Verwendung ungeeignet.

bis -70^0 ein langsamer Salzsäurestrom eingeleitet. Sollte durch irgendeinen Zufall der Rührer aussetzen, so ist der Salzsäurestrom sofort zu unterbrechen. Die Absorption der Salzsäure erfolgt momentan. Es ist zweckmäßig, nur etwa 80% der theoretischen Menge Salzsäure einzuleiten, da sonst die Gefahr besteht, daß sich durch einen lokalen Salzsäureüberschuß das gebildete Pinenchlorhydrat in Bornylchlorid umlagert, was man sofort an dem Steigen des eingetauchten Thermometers erkennt. Das Einleiten der Salzsäure dauert etwa $1^3/_4$—2 Stunden. Nach ungefähr 1 Stunde beginnt die Abscheidung des in kaltem Petroläther schwer löslichen Pinenchlorhydrats und gegen Schluß des Versuches stellt das Reaktionsgemisch einen ziemlich dickflüssigen Krystallbrei dar, der noch gerade gut mit dem Rührer bewegt werden kann.

Das Absaugen des gegen Luftfeuchtigkeit und gegen Temperaturerhöhung außerordentlich empfindlichen Pinenchlorhydrats erfolgte mit Hilfe einer sorgfältig gereinigten und gut getrockneten Gurocelfilterkerze unter Verwendung einer Einrichtung, wie sie bereits von E. Fischer[1]) für ähnliche Fälle beschrieben ist. Da sich das Pinenchlorhydrat bei der Darstellung in sehr fein krystallinischer Form abscheidet, hat es sich als zweckmäßig erwiesen, dasselbe durch Erwärmen auf etwa -10 bis -20^0 zunächst gerade in Lösung zu bringen, die Gurocelfilterkerze rasch einzuführen, und nun durch vorsichtiges Eintauchen des Reaktionsgefäßes in die Kältemischung das Pinenchlorhydrat langsam auskrystallisieren zu lassen. Unter diesen Bedingungen scheidet sich das Pinenchlorhydrat in langen, großen, durchsichtigen Krystallnadeln ab, von denen sich die petrolätherische Mutterlauge leicht mittels der Filterkerze absaugen läßt. Nach dem Absaugen läßt man noch etwa $^1/_2$ Stunde lang einen sorgfältig getrockneten Luftstrom durch die Apparatur streichen.

Analytische Bestimmungsmethoden

1. Bestimmung der freien Salzsäure. Etwa 0,5 g der Substanz werden in 50 ccm Äther gelöst und unter Verwendung von Jodeosin als Indicator die freie Salzsäure mit n/5-Natrium-

[1]) Ber. 38, 616 (1905).

äthylatlösung titriert. Der Umschlag ist scharf und bleibt nach der Neutralisation noch etwa 10 Minuten bestehen.

2. Bestimmung des Pinenchlorhydrats. Etwa 0,5 g Substanz werden nach Zusatz von 20 ccm Methylalkohol mit n/5-Natriumäthylatlösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator titriert.

3. Bestimmung des Limonenchlorhydrats. Dieselbe erfolgt durch 1-stündiges Kochen mit überschüssiger n/5-Natriumäthylatlösung und Rücktitration des unverbrauchten Äthylats mit n/5-alkoholischer Salzsäure. Die Bestimmung erfolgt in der gleichen Probe, die zur Bestimmung des Pinenchlorhydrats gedient hatte.

4. Bestimmung des Bornylchlorids. Die Bestimmung beruht auf der Beobachtung, daß das Bornylchlorid beim Erhitzen mit Phenol und Kaliumacetat vollständig entchlort wird.

0,3—0,5 g Substanz werden in einem dickwandigen Reagensglas von etwa 15 ccm Inhalt, das mit einem mit Steigrohr versehenen Korkstopfen verschlossen ist, mit der doppelten Gewichtsmenge Kaliumacetat und der 5—6 fachen Menge Phenol 3 Stunden erhitzt, wobei die Temperatur des Ölbades allmählich von 120° auf 220° gesteigert wird. Nach dem Erkalten wird der Inhalt des Reagensglases in viel Wasser gelöst, reichlich Ferriammoniumsulfat-lösung hinzugegeben, mit so viel Salpetersäure versetzt, daß die anfänglich auftretende Färbung verschwindet, und das Chlor in üblicher Weise titriert. Von dem so ermittelten Chlorwert ist die bei den Bestimmungen 1—3 gefundene Chlormenge in Abzug zu bringen.

Nachstehend seien die Analysenergebnisse verschiedener im Laufe der Untersuchungen dargestellter Pinenchlorhydratpräparate wiedergegeben, wie sie nach dem Absaugen mittels der Filterkerze erhalten wurden.

Vers.-Nr.	Freie Salzsäure	Pinenchlorhydrat	Limonenchlorhydrat	Bornylchlorid
1	—	75,29	9,31	15,41
2	—	80,30	7,15	12,55
3	3,16	68,93	6,99	20,91
4	2,37	70,63	7,11	19,88
5	0,36	63,45	7,47	28,71

Ausführung der kinetischen Versuche zur Umlagerung des Pinenchlorhydrats in Bornylchlorid

Nach dem Absaugen des Pinenchlorhydrats wurde die Filterkerze herausgenommen, noch etwa anhaftende Krystalle rasch abgekratzt, das große Reagensglas mit einem Gummistopfen verschlossen, gewogen, die 10-fache Menge des Lösungsmittels hinzugefügt und nach gutem Umschütteln das Reagensglas in einen Eisthermostaten gesetzt. Es wurde dann sofort eine Probe von 5 bzw. 10 ccm entnommen, der Gehalt an Pinenchlorhydrat bestimmt und der gefundene Wert als Anfangswert = 100 % gesetzt. In einigen Fällen trat trotz sorgfältigen Arbeitens eine Trübung der Lösung ein, was auf einen geringen Feuchtigkeitsgehalt hindeutet. In diesem Falle wurden bei der Bestimmung der Umlagerungsgeschwindigkeit anormal hohe Werte erhalten.

Die gefundenen Werte der Umlagerungsversuche sind aus der Figur S. 87 und den Tabellen S. 87 und 88 zu entnehmen.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

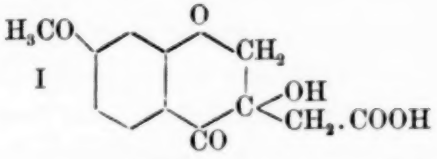
Synthese der 3-Oxychromanon-3-essigsäure

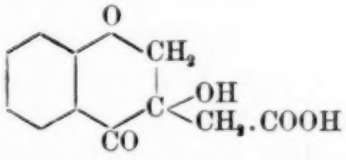
Von **Paul Pfeiffer** und **Ernst Heinrich**

(Eingegangen am 4. Juli 1936)

Ein wichtiges Abbauprodukt des methylierten Brasilins ist die Brasilsäure I.

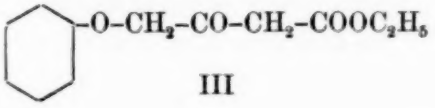
Sie enthält noch die tertiäre alkoholische Hydroxylgruppe des Naturstoffs und ist ihrer Konstitution nach das 7-Methoxyderivat der Oxychromanonessigsäure II:

I 

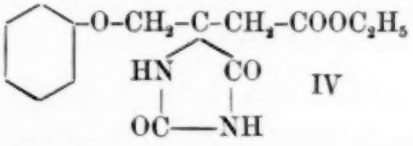
II 

In folgendem soll zunächst über die Synthese der Grundverbindung der Brasilsäure, der Oxychromanonessigsäure, berichtet werden; in einer zweiten Arbeit folgt der Bericht über die Synthese der inaktiven Brasilsäure.

Man geht von der Phenoxyessigsäure aus, die man über ihren Äthylester in den Phenoxyacetessigester III und weiterhin in die Hydantoinverbindung IV überführt[1]):



III



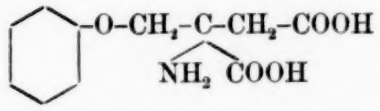
IV

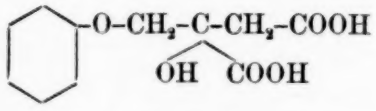
Das „Hydantoin" wurde durch das Amid und Hydrazid der Reihe näher charakterisiert.

---

[1]) Vgl. P. Pfeiffer u. H. Hoyer, dies. Journ. [2] **138**, 76 (1933).

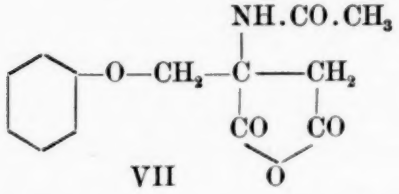
Durch Spaltung mit Alkali erhält man aus dem Hydantoin die Aminodicarbonsäure V, welche mit salpetriger Säure die Phenoxycitramalsäure VI gibt[1]):

V 

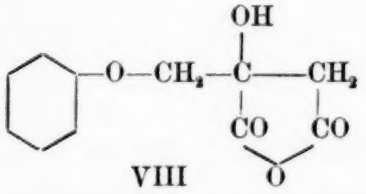
VI 

Beim Erwärmen der Aminosäure mit Acetylchlorid entsteht das acetylierte Anhydrid VII. Die Oxysäure konnte über ihren Methylester in das Diamid vom Schmp. 183—184° (feine, federartig vereinigte Nädelchen) übergeführt werden.

Wird nun die Oxysäure mit Acetylchlorid erwärmt, so findet Anhydrisierung zu der Verbindung VIII



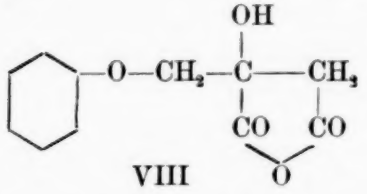
VII



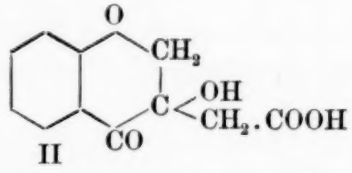
VIII

statt, welche in großen, farblosen, prismatischen Nadeln vom Schmp. 92° krystallisiert. Ihre Konstitution ergibt sich daraus, daß beim Erwärmen mit Alkali und Ansäuern der alkalischen Lösung die ursprüngliche Citramalsäure zurückgebildet und bei der Titration in wäßrigem Aceton mit n/10-KOH der für diese Dicarbonsäure berechnete Wert erhalten wird.

Dieses Anhydrid erleidet beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid eine Isomerisierung zur gesuchten Oxychromanonessigsäure II:



VIII



II

Sie wird als ölige Flüssigkeit erhalten, die sich über ihr gut krystallisiertes Bariumsalz $C_{11}H_8O_5Ba$ reinigen läßt, aber bisher nicht krystallinisch erhalten werden konnte. Bei der Titration mit n/10-KOH verhält sie sich als einbasische Säure.

---

[1]) A. a. O.

Versuchsteil

1. 5-Phenoxymethyl-hydantoin-5-essigsäureäthylester (IV)

Die Darstellung erfolgte nach P. Pfeiffer und H. Hoyer[1]).

Amid der Reihe. Man erhitzt die Lösung von 0,5 g Ester in 5 ccm konz. wäßrigem Ammoniak 1 Stunde lang im Bombenrohr auf 100°. Das auskrystallisierte Amid wird aus wenig Wasser umkrystallisiert. Farblose, feine Blättchen vom Schmp. 232°.

3,457 mg Subst.: 0,468 ccm N (22°, 762 mm).

$C_{12}H_{13}O_4N_3$ Ber. N 15,97 Gef. N 15,71

Hydrazid der Reihe. Man erhitzt eine Lösung von 0,23 g Hydrazinhydrat in 1 ccm Wasser, die mit 0,5 g Ester versetzt ist, 1 Stunde lang im Bombenrohr auf 100°. Ausscheidung des Hydrazids beim Verdunsten der Lösung an der Luft. Aus wenig Wasser umkrystallisiert: Farblose, zarte Blättchen vom Schmp. 178°.

2,875 mg Subst.: 0,496 ccm N (21°, 758 mm).

$C_{12}H_{14}O_4N_4$ Ber. N 20,14 Gef. N 19,98

2. γ-Phenoxy-citramalsäure (VI)

Über die Darstellung dieser Säure aus dem obigen Hydantoin über die entsprechende Aminosäure vgl. Pfeiffer und Hoyer[1]). Der Dimethylester der Säure wurde ebenfalls nach Pfeiffer und Hoyer erhalten, zur Reinigung aber der Vakuumdestillation unterworfen. Er siedete bei 200° (14 mm) und erstarrte nach mehrtägigem Stehen im Vakuumexsiccator zu einer krystallischen, farblosen Masse vom Schmp. 68°. Aus der Lösung des Dimethylesters in konz. wäßrigem Ammoniak (100 mg in 1 ccm) krystallisiert bald das Diamid der Säure aus. Aus wenig Wasser umkrystallisiert: Feine, federartig vereinigte Blättchen vom Schmp. 183—184°.

2,968 mg Subst.: 0,304 ccm N (17°, 755 mm).

$C_{11}H_{14}O_4N_2$ Ber. N 11,76 Gef. N 11,98

---

[1]) A. a. O.

3. γ-Phenoxy-citramalsäureanhydrid (VIII)

Man fügt zu 3 g γ-Phenoxy-citramalsäure 70 ccm Acetylchlorid und erhitzt auf dem Wasserbad zum Sieden. Die Säure geht schnell in Lösung. Nach 4-stündigem Kochen verdampft man das überschüssige Acetylchlorid und die gebildete Essigsäure im Vakuum, wobei ein rötliches Öl hinterbleibt. Man trocknet es etwa 1 Stunde lang im Vakuumexsiccator, zieht 4-mal mit je 150 ccm Schwefelkohlenstoff aus und dampft die vereinigten Filtrate auf etwa 100 ccm ab. Beim langsamen Eindunsten der konz. Lösung an der Luft scheidet sich dann das Anhydrid in Form großer, farbloser, prismatischer Krystalle aus, die bei 92° schmelzen[1]). Ausbeute 2,3 g. Leicht löslich in verdünnten Alkalien. Konz. Schwefelsäure löst zunächst farblos; bei längerem Stehen tritt intensive Rotfärbung ein. Zur Analyse wird die Substanz noch 2-mal aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert.

4,829 mg Subst.: 10,495 mg CO_2, 1,980 mg H_2O.

$C_{11}H_{10}O_5$	Ber. C 59,46	H 4,50
	Gef. „ 59,30	„ 4,59

0,213 mg Subst. gaben in 3,260 mg Campher eine Gefrierdepression von 11,1°.

Ber. Mol. 222 Gef. Mol. 235

Die Konstitution des Anhydrids ergibt sich aus folgendem: Löst man das Anhydrid unter schwachem Erwärmen in Alkali und säuert dann an, so scheidet sich eine Säure aus, die leicht mit der γ-Phenoxy-citramalsäure identifiziert werden konnte. Hiermit stimmt überein, daß bei der Titration des Anhydrids in wäßrigem Aceton mit n/10-KOH gegen Phenolphthalein der Wert für eine Dicarbonsäure erhalten wird.

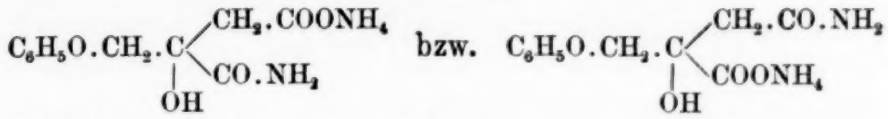
0,1457, 0,0633 g Subst. verbrauchten 13,5, 5,7 ccm n/10-KOH.

Ber. KOH 0,074, 0,032 g Gef. KOH 0,076, 0,032 g

Löst man das Anhydrid in wenig wäßrigem Ammoniak und engt die Lösung im Vakuumexsiccator ein, so scheidet sich das Salz:

---

[1]) Beim Verdunsten des Filtrats dieser Krystalle hinterbleibt ein Öl, welches im wesentlichen unveränderte γ-Phenoxy-citramalsäure ist. Die Säure läßt sich über das Bleisalz (ber. Pb 46,11, gef. Pb 46,59) in krystallisierter Form vom richtigen Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt erhalten.



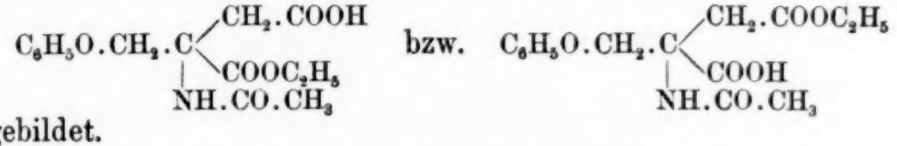
in Form farbloser, zarter Blättchen aus; sie werden noch 2-mal mit wäßrigem Ammoniak behandelt und dann im Vakuumexsiccator getrocknet.

1,316 mg Subst.: 0,130 ccm N (23°, 743 mm).

$C_{11}H_{16}O_5N_2$ Ber. N 10,94 Gef. N 11,14

4. α-Phenoxymethyl-acetylasparaginsäureanhydrid (VII)

Man schlämmt 0,5 g α-Phenoxymethyl-asparaginsäure in 20 ccm Acetylchlorid auf und erhitzt 4 Stunden zum Sieden. Die Substanz hat sich dann vollständig gelöst. Dampft man nun im Vakuum ein, so hinterbleibt ein Öl, das beim Stehen im Vakuumexsiccator über Nacht erstarrt. Es liegt hier das gesuchte acetylierte Anhydrid vor. Löst man nun das Anhydrid in heißem Alkohol und läßt verdunsten, so erhält man farblose Prismen, die unter Zersetzung bei 222—223° schmelzen. Diese Substanz ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, aber löslich in verdünntem Alkali. Durch das Behandeln mit Alkohol ist der Anhydridring gesprengt worden, und es hat sich — wie aus der Analyse hervorgeht — die Estersäure



gebildet.

4,741 mg Subst.: 10,070 mg CO_2, 2,620 mg H_2O. — 4,958 mg Subst.: 0,189 ccm N (23°, 762 mm).

$C_{15}H_{19}O_6N$	Ber. C 58,25	H 6,15	N 4,53
	Gef. „ 57,93	„ 6,18	„ 4,41

0,0713 g Subst. verbrauchten bei der Titration 2,4 ccm n/10-KOH.

$C_{15}H_{19}O_6N$ (einbasische Säure) Ber. KOH 0,0129 g Gef. KOH 0,0134 g

5. 3-Oxy-chromanon-3-essigsäure (I)

Man verreibt 0,8 g γ-Phenoxycitramalsäureanhydrid und 2 g pulv. Aluminiumchlorid innig miteinander und erhitzt das Gemisch 8 Stunden lang im Ölbad auf eine Badtemperatur von 115—120°. Nach dem Erkalten versetzt man mit Eis, säuert

mit verdünnter Salzsäure an und nimmt das Reaktionsprodukt mit Äther auf. Beim Verdunsten des Äthers hinterbleibt die cyclische Oxysäure als öliger Rückstand. Ausbeute 0,5 g. Man reinigt das Rohprodukt über das Bariumsalz, indem man zu seiner siedend heißen Lösung die berechnete Menge Barytlauge gibt. Das Bariumsalz fällt so als farbloser, krystallinischer Niederschlag aus, der zweimal aus heißem Wasser umkrystallisiert wird.

4,408 mg Subst. (getrocknet bei 100° im Vakuum): 2,892 mg $BaSO_4$.

$C_{11}H_8O_5Ba$ Ber. Ba 38,38 Gef. Ba 38,61

Aus dem Bariumsalz erhält man durch Zusatz von Salzsäure die reine Oxysäure. Man äthert aus und verdampft den Äther. Es hinterbleibt so die Oxysäure als farbloses Öl, das auch bei wochenlangem Stehen im Vakuumexsiccator nicht krystallinisch erstarrt.

4,762 mg Subst.: 10,395 mg CO_2, 1,950 mg H_2O.

$C_{11}H_{10}O_5$ Ber. C 59,46 H 4,50 Gef. C 59,56 H 4,58

0,0527 g Subst. verbrauchten bei der Neutralisation 2,4 ccm n/10-KOH.

Ber. KOH 0,0127 g Gef. KOH 0,0134 g

Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmazie, Universität Leipzig, Abteilung für chemische Technologie

Zur Kenntnis des Härtungsvorgangs bei Phenol-Aldehyd-Harzen

Von **Johannes Scheiber** und **Rudolf Barthel**

(Eingegangen am 24. August 1936)

Die Umsetzung zwischen Phenolen und Aldehyden stellt bekanntlich eine der wichtigsten Möglichkeiten zur Erzeugung künstlicher Harze dar. Der besondere Wert der betreffenden Produkte ist dabei durch die weitgehend ausgeprägte Fähigkeit zu sogenannter „Härtung" begründet, worunter man die Eigenschaft versteht, unter Verlust einer anfangs vorhandenen Löslichkeit und Schmelzbarkeit bei geeigneter Behandlung in unlösliche und unschmelzbare, also auch in der Hitze harte Stoffe überzugehen. Da diese gerade im vorliegenden Fall mit einer Reihe besonders guter Eigenschaften ausgestattet sind, bilden sie eine wichtige Grundlage zur Erzeugung plastischer Massen (Jahresverbrauch 1935: etwa 20000 t).

Soweit die technischen Phenol-Aldehyd-Harze in Betracht kommen, für deren Herstellung meist Reinphenol oder das technische Gemisch der drei Kresole (Trikresol) benutzt wird, kann man die jeweils vorhandene Fähigkeit der Produkte zur Härtung in ein Schema bringen, das auch eine besondere Nomenklatur veranlaßt hat[1]). So unterscheidet man grundsätzlich zwischen einerseits „Novolaken" und andererseits „Resolen". Als Novolake bezeichnet man dabei alle Produkte, die beim Erhitzen für sich allein ihre Löslichkeit und Schmelzbarkeit beibehalten und zwecks Überführung in gehärtete Massen der Mitwirkung eines sogenannten Härtungsmittels bedürfen, das

[1]) Vgl. zur Nomenklatur die Zusammenstellung bei J. Scheiber u. K. Sändig, Die künstlichen Harze. Stuttgart 1929, S. 112.

immer durch eine reaktionsfähige Methylenverbindung (Formaldehyd, polymere Formaldehyde, Hexamethylentetramin = Hexa usw.) dargestellt wird. Während Novolake also nur indirekter Härtung zugänglich sind, wandeln sich Resolharze direkt um, bedürfen also lediglich der Einwirkung von Hitze allein. Die Produkte erweisen sich demnach als wahre „Anfangs"harze („A"-Harze), die als erste Glieder einer Umwandlungsreihe anzusehen sind. Typisch ist dabei, daß der durch Unlöslichkeit und Unschmelzbarkeit ausgezeichnete „End"zustand („C"-Harz, „Resit") nicht allmählich, sondern direkt sprunghaft erreicht wird. Dabei kann tatsächlich lediglich eine einzige und im übrigen gleichfalls schlagartig erzielbare „Zwischen"stufe („B"-Harz, „Resitol") unterschieden werden, als deren Merkmale stark herabgesetzte Löslichkeit (in manchen Lösungsmitteln direkte Unlöslichkeit oder nur Quellbarkeit) und Unschmelzbarkeit bei Besitz plastischer Eigenschaften in der Hitze anzuführen sind.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, die bei der Härtung als maßgeblich anzusehenden Vorgänge dem Verständnis näher zu bringen[1]). Eine wirklich befriedigende Deutung hat sich indes bisher nicht finden lassen, indem insbesondere die sprunghafte Art der Umwandlungsvorgänge und die direkt auffällige Leichtigkeit ihres Ablaufs unerklärt geblieben sind.

An sich darf natürlich nicht übersehen werden, daß die Aufklärung von Prozessen, in deren Verlauf es zur Ausbildung typischer fester Gele kommt, wie sie in den Resiten zweifellos gegeben sind, überhaupt nur bedingt möglich sein kann. Denn die in anderen Fällen üblichen und bewährten Methoden versagen hier durchaus und insbesondere auch gerade im vorliegenden Fall, wo bereits die auch nur einigermaßen exakte Erkenntnis der allerersten Reaktionsphasen auf kaum überwindliche Schwierigkeiten stößt.

Immerhin darf man daran festhalten, daß die Resite trotz ihrer kolloidalen Natur doch zweifellos Gebilde sind, die auf rein chemische Weise entstehen. Man kann also auch die bei

---

[1]) Vgl. bei J. Scheiber u. K. Sändig, Die künstlichen Harze. Stuttgart 1929, S. 113f.; J. Scheiber, Kunststoffe, Leipzig 1934, S. 59f.; vgl. auch M. Köbner, Ztschr. angew. Chem. 46, 251f. (1933); R. Houwink, Physikalische Eigenschaften und Feinbau von Kunstharzen, Leipzig 1934, S. 116f.

ihrer Erzeugung ablaufenden Prozesse unter dem allgemeinen Gesichtspunkt chemischer Reaktionen betrachten. Dabei muß nur daran festgehalten werden, daß die in Betracht zu ziehenden Umsetzungen die Bildung von Makromolekülen verständlich machen müssen; außerdem ist noch auf die Sprunghaftigkeit der Molekülvergrößerung Rücksicht zu nehmen.

Zunächst erschien es wichtig, Aufklärung darüber zu erlangen, welchen Aufbau man den Novolaken einerseits, den Resolen andererseits zuerkennen darf[1]). Diesbezüglich liegen bereits zahlreiche Untersuchungen vor[2]), deren Ergebnis im allgemeinen dahin lautet, daß Novolake Gemische von Methylendiphenolverbindungen darstellen, während Resole allgemein als Gemische von Phenolalkoholen angesprochen sind. Prinzipiell ist das durchaus richtig; es ist aber doch wichtig, daß innerhalb dieser grundsätzlichen Auffassung Abstufungen gegeben sein können, die keineswegs unbeachtet bleiben dürfen.

Was die Novolake angeht, so ist prinzipiell zwischen solchen Produkten zu unterscheiden, bei deren Aufbau Aldehyde der Formel R.CHO (wie Acetaldehyd) bzw. auch Ketone (wie Aceton) verwendet sind, und solchen, die durch Umsetzung der Phenolkomponente mit Formaldehyd gewonnen wurden. Im ersteren Fall liegen ziemlich sicher Gemische von Isomeren der Formel $R.CH(C_6H_4.OH)_2$ vor, d. h. die Umsetzung zwischen den Komponenten ist im Verhältnis 2 Phenol : 1 Aldehyd (bzw. Keton) erfolgt und bleibt unabhängig vom angewendeten Komponentenverhältnis hierbei stehen. Konsequenz dieses Umstands ist die Tatsache, daß der Reaktionsablauf durch die besondere Natur des Kondensationsmittels keine Beeinflussung erfährt, obwohl es meist vorteilhafter ist, Säure statt Base anzuwenden. Auf jeden Fall erweisen sich die Produkte denn auch stets als typische Novolake, d. h. sie erlangen unter keinen Umständen die Fähigkeit zu direkter Härtung.

Im Gegensatz hierzu zeigen Phenol-Formaldehyd-Novolake nicht nur einen abweichenden Aufbau, sondern auch eine Abstufbarkeit der Eigenschaften, die eine deutliche Abgrenzung

[1]) Vgl. dazu die demnächst erscheinende Dissertation von R. Barthel, Leipzig.

[2]) Vgl. die Literaturzusammenstellung bei J. Scheiber u. K. Sändig, Die künstlichen Harze, Stuttgart 1929, S. 109 f. und 132 f.

gegen Resole erschwert. Maßgeblich ist dabei einmal das Komponentenverhältnis, zum andern die Art des Kondensationsmittels, das praktisch immer saure Natur besitzen muß.

An sich ist es durchaus möglich, die Umsetzung zwischen einem Phenol und Formaldehyd so zu leiten, daß Verbindungen der allgemeinen Formel $CH_2(C_6H_4.OH)_2$, sogenannte Dikörper, als Hauptprodukte gebildet werden. Bereits N. J. L. Megson und A. A. Drummond[1]) haben indes Versuchsbedingungen mitgeteilt, unter denen auch Trikernverbindungen auftreten, in denen 3 Phenolkomplexe durch 2 Methylenreste verbunden sind. M. Köbner[2]) hat darüber hinausgehend noch weitere Kernverknüpfungen bewirkt, wobei er bis zu einem Heptakörper gelangen konnte. Der Formaldehyd besitzt also im Gegensatz zu anderen Aldehyden die unverkennbare Fähigkeit zur Förderung von Kettenreaktionen, was offenbar seine Begründung darin findet, daß seine Umsetzung mit dem Phenol andersartig verläuft wie im Fall sonstiger Aldehyde.

Tatsächlich besteht höchste Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich auch in Gegenwart saurer Kondensationsmittel Phenol und Formaldehyd primär unter Bildung von Phenolalkoholen vereinigen. Wenn solche in den Reaktionsgemischen nicht auffindbar sind[3]), dann erklärt sich dies aus der Leichtigkeit, mit welcher die Produkte gerade im sauren Medium mit Phenol weiter reagieren, wobei sich zunächst Dikörper bilden. Da diese ihrerseits wiederum durch Umsetzung mit Formaldehyd Phenolalkohole liefern, die ebenfalls mit Phenol reagieren werden, so ergibt sich ohne weiteres die Möglichkeit der Trikörperbildung und bei konsequenter Fortsetzung des angedeuteten Prozesses von Polykernkörpern überhaupt.

Im Fall der praktischen Novolakherstellung, bei welcher die Menge des verfügbaren Formaldehyds eine Grenze hat, wird es also vom jeweiligen Komponentenverhältnis abhängen, wie weit die Polykernkörperbildung fortschreiten kann. Wie groß indes die Tendenz hierzu ist, ergibt sich ohne weiteres daraus, daß wenigstens unter technischen Bedingungen (Erhitzen der Komponenten in Gegenwart geringer Mengen Säure unter an-

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1930, 251 T.
[2]) Ztschr. angew. Chem. **46**, 251 f. (1933).
[3]) Vgl. L. H. Baekeland, Chem.-Ztg. 1912, 1246.

schließender Entwässerung des zunächst anfallenden „flüssigen" Harzes) die Bildung der Dikernverbindung schon beim theoretisch erforderlichen Ansatzverhältnis 2 Phenol : 1 Formaldehyd völlig zurücktritt. Steigert man die Formaldehydmenge bis zum Verhältnis 2 : 1,6, dann findet man bereits nur noch ganz geringe Reste von Dikörper. So ergab die Zerlegung eines unter Einhaltung des letzteren Komponentenverhältnisses aus p-Kresol und Formaldehyd in Gegenwart von Salzsäure bereiteten Novolaks neben 13,9% restlichen p-Kresols nur 3,3% Dikörper neben mindestens 30—40% Trikörper und reichlich ebenfalls 30—40% eines untrennbaren Gemisches noch höherkerniger Produkte.

Diese Verhältnisse wirken sich praktisch in verschiedener Weise aus. So ist es zunächst schwierig, die gesamte Menge des Phenols in Reaktion zu bringen, d. h. also eine entsprechende Harzausbeute zu erhalten. Steigert man indes die Menge des Formaldehyds über ein gewisses Verhältnis, das etwa bei 2 Phenol : 1,5 Formaldehyd liegt, dann besteht bereits die Gefahr, daß Produkte mit mehr oder weniger deutlich ausgeprägten Resoleigenschaften erhalten werden.

Das wird verständlich, wenn man die Verhältnisse betrachtet, die bei basisch geleiteter Kondensation vorliegen. An sich ist bekannt, daß unter diesen Verhältnissen Phenolalkohole gebildet werden[1]). Bemerkenswert aber ist, daß alle basisch erzeugten Harzprodukte Resolcharakter besitzen, und zwar unabhängig vom Komponentenverhältnis[2]), also insbesondere auch bei Anwendung großer Phenolüberschüsse. Dabei sind, wie durch besondere Versuche ermittelt ist, zur Erreichung des Effektes bereits 0,1% Magnesiumoxyd oder 0,1% Magnesiumacetat ausreichend.

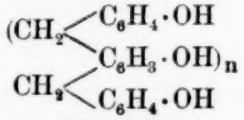
Es ist also eine zweifellos naheliegende Annahme, in den Resolharzen Gemische von Phenolalkoholen zu vermuten. Es kann sich dabei aber nicht um die einfachen Produkte dieser Art handeln, indem z. B. Oxybenzylalkohole mit sogar sehr erheblicher Löslichkeit in Wasser ausgestattet sind, während ein Phenolresolharz praktisch wasserunlöslich ist. Es bleibt also nur die Annahme des Vorliegens höherkerniger Verbindungen, wobei der Umstand bemerkenswert ist, daß sich bei Behandlung von

[1]) L. Lederer, dies. Journ. (2), **50**, 223 (1894); O. Manasse, Ber. 27, 2409 (1894); D.R.P. 85, 588 (Bayer & Co).

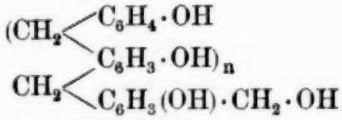
[2]) H. Lebach, Chem.-Ztg. **1913**, 734.

Phenolresolharz mit Wasser gewisse Mengen Dioxydiphenylmethan isolieren lassen. Das gibt einen Anhalt dafür, in welcher Weise sich die höherkernigen Komplexe gebildet haben mögen, indem offenbar Phenolalkohol auch jetzt wieder mit Phenol zusammengetreten ist, worauf die Einwirkung weiteren Formaldehyds den Dikörper erfaßt hat usw. Als Stütze für diese Anschauung kann des weiteren die Tatsache dienen, daß z. B. Saligenin sich in sogar glatter Reaktion direkt oder auch im schwach basischen Medium mit Phenol bei Temperaturen von etwa 100° und wenig darüber zu Dioxydiphenylmethan umsetzt.

Der Unterschied zwischen Phenol-Formaldehyd-Novolaken und entsprechenden Resolen kann formelmäßig also zweifellos in folgender Weise ausgedrückt werden:



Novolake



Resole

Damit ist zugleich auch verständlich, warum zwischen beiden Harzklassen alle möglichen Übergänge bestehen.

Fragt man sich jetzt, in welcher Weise der Härtungsvorgang ablaufen mag, so kommt man zwangläufig zu dem Schluß, daß hierbei die in den primären Alkoholgruppen der Resolkomponenten liegende Formaldehydreserve den maßgeblichen Ausschlag geben wird. Damit stimmt einmal die Hitzeunempfindlichkeit des Heptakernkörpers von M. Köbner überein, während zum andern bereits Oxybenzylalkohole beim Erhitzen glatt in typische Resite übergehen.

So lange also einem Novolak diese Formaldehydreserve nicht zur Verfügung gestellt wird, kann auch keine Hitzeempfindlichkeit bestehen. Das trifft restlos für alle Produkte zu, bei denen Aldehyde R.CHO (bzw. auch Ketone) zugrunde gelegt sind, gilt indes auch für Formaldehyd-Novolake, sofern sie tatsächlich nur die im Schema angegebenen Komponenten aufweisen. Diese Voraussetzung wird indes praktisch immer weniger erfüllt sein, je mehr man sich der theoretischen Grenze 1 Phenol : 1 Formaldehyd nähert.

Es wird jetzt auch verständlich, warum man als Härtungsmittel nur aktive Methylenverbindungen verwenden kann und weshalb solche auch Novolake auf Basis von Aldehyden R.CHO

zu härten vermögen. Denn da die Komponenten solcher Novolake ja selbst Phenole darstellen, unterliegen sie jetzt einfach den typischen Kondensationen, die speziell durch Methylenverbindungen herbeigeführt werden. Auch bezüglich der günstigsten Menge der Härtungsmittel kann man jetzt bereits klarer sehen. So werden gewöhnliche Novolake auf Basis von Aldehyden R.CHO mehr Methylenverbindungen benötigen wie Phenol-Formaldehydnovolake, bei denen man gegebenenfalls bereits mit verhältnismäßig geringen Zusätzen auskommen kann.

Interessant ist ferner, daß sich jetzt auch eine bereits von L. H. Baekeland gefundene Regel erklärt, derzufolge maximal ausgebildete Resiteigenschaften dann angetroffen werden, wenn man ein Komponentenverhältnis 6 Phenol : 7 Formaldehyd zugrunde legt[1]). Tatsächlich ist ein solches in den Resolen ziemlich genau verwirklicht, indem man aller Wahrscheinlichkeit nach Mehrkernkomplexe mit 4—7 Phenolresten annehmen darf[2]).

Mit allen diesen Feststellungen ist nun freilich der eigentliche Mechanismus der Härtung selbst noch nicht geklärt. Immerhin bleiben aber gerade auch unter Berücksichtigung der vorerwähnten Tatsachen und Folgerungen nur zwei Möglichkeiten des Reaktionsablaufs, die entweder für sich allein oder aber gegebenenfalls auch in Kombination mit einander wirksam sein könnten. Die eine Auffassung, die zuerst von L. H. Baekeland und L. H. Bender ausgesprochen worden ist, geht dabei dahin, daß sich durch Umsetzung zwischen Methylengruppen der Methylendiphenole mit Formaldehyd polymerisationsaktive Gruppen ausbilden möchten[3]):

$$CH_2O + H_2C(C_6H_4 \cdot OH)_2 \longrightarrow \underset{\text{polymerisabel}}{CH_2 = C(C_6H_4 \cdot OH)_2} + H_2O$$

Die andere Meinung dagegen, welche reine Kondensationen zugrunde legt, ist im Prinzip zuerst von F. Raschig[4]), dann von M. Köbner[5]) und weiterhin von R. Houwink[6]) betont.

---

[1]) Chem.-Zeitg. 1909, 358.

[2]) Vgl. R. Houwink, Physikalische Eigenschaften und Feinbau von Natur- und Kunstharzen, Leipzig 1934, S. 123, Anm. 2.

[3]) Bezüglich der Voraussetzungen zur Übertragung dieser Anschauungen auf Resole bzw. auf Novolake mit Aldehyden R.CHO vgl. J. Scheiber, Kunststoffe, Leipzig 1934, S. 61 f.

[4]) Ztschr. Angew. Chem. **25**, 1946 (1912).

[5]) Ztschr. Angew. Chem. **46**, 251 f. (1933). [6]) A. a. O., S. 116 ff.

Von vornherein wird man beiden Ansichten eine Berechtigung zuerkennen müssen, obwohl sie in der bisher vorliegenden Form mancherlei wesentliche Fragen offen lassen. So ist zunächst die Möglichkeit von Molekülvergrößerungen des hier in Betracht zu ziehenden Ausmaßes durch Polymerisationen durchaus verständlich. Man kommt aber bei näherer Überlegung doch zu allerlei Einwendungen, die nicht ohne weiteres beiseite geschoben werden können. So ist es überhaupt zweifelhaft, ob speziell Produkte der Formel $CH_2 = C(C_6H_4.OH)_2$ die vorauszusetzende Polymerisationsaktivität aufweisen können, indem wenigstens in anderen Fällen Äthylenverbindungen mit zwei negativen Substituenten sich nur sehr wenig aktiv erwiesen haben. Man kann allerdings annehmen, daß eine Steigerung der Polymerisationsaktivität durch Umlagerung im Sinne des Schemas

$$CH_2 = C(C_6H_4.OH)_2 \rightleftarrows CH_2 = C(O.C_6H_5)_2$$

erfolgen mag. Aber selbst wenn man derartigen acetalartigen Komplexen eine ausreichende Aktivität zutrauen will, dann ist doch immer noch zu bedenken, daß sogar ein so ausgeprochen aktives Produkt wie das Styrol sich nur schrittweise und unter allmählicher Änderung der Grundeigenschaften polymerisiert, während die Umwandlung der Resole in Resitole bzw. Resite, noch dazu unter relativ sehr milden Bedingungen, nicht nur äußerst schnell (bei 180° in wenigen Minuten), sondern auch unter sprunghaftem Wechsel der Eigenschaften verläuft.

Was sodann die Kernverkettungen angeht, so haben sie gerade im Hinblick auf die eben vorgebrachten Bedenken sehr viel für sich. Es muß aber verlangt werden, daß eine Aufklärung darüber erfolgt, warum weit über die Norm hinauslaufende Kondensationen gerade im vorliegenden Fall besonders begünstigt sein können.

Um Aufschluß über diese Fragen zu erhalten, sind verschiedene Versuche durchgeführt, die denn auch eine gewisse Aufklärung gebracht haben. So ist zuerst geprüft, wie weit die bisher als zulässig angenommene Umlagerung von Methylenacetal in Methylenkernverbindung

$$CH_2(O.C_6H_5)_2 \longrightarrow CH_2(C_6H_4.OH)_2$$

tatsächlich eintreten mag. Dabei wurde festgestellt, daß der Prozeß, d. h. also wenigstens die Bildung der Methylenkern-

verbindung, realisierbar ist, wenn man das Acetal mit sehr erheblichen Mengen starker Mineralsäure zusammen während mehrerer Stunden erhitzt. Als Nebenprodukt tritt dabei indes stets auch eine nicht unbeträchtliche Menge Phenol auf, ein Umstand, der ziemlich sicher beweist, daß es sich kaum um eine reguläre Umlagerung handeln wird, sondern um eine Spaltung der Ausgangsverbindung in die Komponenten, die sich dann teilweise wieder miteinander umsetzen. Auf jeden Fall aber kommen für den Prozeß Bedingungen in Betracht, die bei der Kunstharzbereitung nicht vorliegen.

Damit ist also eine der wesentlichen Voraussetzungen der Polymerisationshypothese gefallen. Es kann weiterhin aber auch überzeugend gezeigt werden, daß noch nicht einmal die angenommene Grundreaktion eintritt. Denn zutreffendenfalls sollten sich unterschiedslos Phenolderivate der Formel $CH_2(C_6H_4.OH)_2$ mit reaktiven Methylenverbindungen umsetzen lassen. Es hat sich indes ergeben, daß die entsprechenden Produkte auf Basis von 1,3,4- und 1,5,6-Xylenol auf keine Weise mit Hexa zur Reaktion zu bringen sind und selbst dann unverändert zurückgewonnen werden, wenn man den Hexaüberschuß auf das 6—7 fache steigert. Dies Ergebnis läßt nur eine Deutung zu und schließt Polymerisationen in der von Baekeland und Bender vermuteten Art auch als Nebenprozesse der Resitbildung unbedingt aus.

Anschließend ist systematisch geprüft worden, wie weit Dikörper, Trikörper bzw. Novolake auf Basis anderer Phenolprodukte sich gegenüber Hexa verhalten möchten. Als Partner waren dabei teils Formaldehyd, weiterhin aber auch Acetaldehyd und Aceton zugrunde gelegt. Das Ergebnis lautete dahin, daß alle entsprechenden Produkte von o- oder p-Kresol, ferner 1,2,4- und 1,4,5-Xylenol sich zwar mit Hexa umsetzen, teilweise sogar sehr lebhaft, aber selbst bei Anwendung beträchtlicher Überschüsse des Härtungsmittels keine als Resite anzuerkennenden Produkte ergeben. Die bisher bestehende Ansicht von der Allgemeingültigkeit der Überführbarkeit von Novolaken bzw. verwandten Produkten in Resite trifft also nicht zu.

Dagegen wurden unter allen Umständen Normalresite dann erhalten, wenn solche Produkte mit Hexa umgesetzt wurden, denen Phenol, m-Kresol oder auch 1,3,5-Xylenol zu-

grunde gelegt war. Auch Trikresol-Novolake erwiesen sich als normal härtbar. Da gerade diese Phenolprodukte technisch die Hauptrolle spielen, ist verständlich, warum die Abweichungen bei anderen Phenolen bislang nicht entsprechend beachtet worden sind.

Betrachtet man diese Ergebnisse, dann erkennt man leicht, daß einzig solche Phenolderivate der Resitbildung befähigt sind, deren Phenolkomponenten in den Positionen 2, 4 und 6 (OH als Position 1 gerechnet) nur mit Wasserstoff besetzt sind. Hingegen genügt es bereits nicht mehr, wenn nur die Positionen 2 und 4 bzw. 2 und 6 dieser Bedingung entsprechen, während die Reaktivität der Kerne sogar schon mit Bildung von Dikörpern erschöpft ist, wenn nur die Position 2 oder 4 allein verfügbar war.

Damit ist der Schlüssel zum Verständnis der zur Resitbildung führenden Umsetzungen gegeben. So können o- und p-Kresol bzw. 1,2,4- und 1,4,5-Xylenol zweifellos deshalb keine Resite liefern, weil sich der hierzu vorauszusetzenden Makromolekülbildung bald unüberwindliche Schwiergkeiten entgegen stellen. An sich könnte man theoretisch bei allen Produkten auf Basis dieser Phenole ein unbegrenztes Kettenwachstum erwarten. Es ist indes zu bedenken, daß an jeder Kette, und zwar unabhängig von der Gesamtlänge, stets nur 2 reaktive Stellen gegeben sind, an denen die Verknüpfung zu höherkernigen Komplexen erfolgen kann. Das hat automatisch ständig zunehmende Verzögerungen wegen erschwerter Orientierung der Einzelkomplexe zur Folge, d. h. die Reaktion muß sich zu einem gewissen Zeitpunkt praktisch tot laufen.

Wie völlig andersartig dagegen die Verhältnisse bei Derivaten von Phenolen liegen, die mit allen Freiheiten ausgestattet sind, erkennt man sofort, wenn man berücksichtigt, daß z. B. jede aus Phenolkernen aufgebaute Kette bei der Gliederzahl n nicht weniger als $n + 2 = N$ Reaktionsstellen aufweist. Für den Zusammenschluß derartiger Ketten zu einem Gebilde von der doppelten Kernzahl ergeben sich somit $N/2\,(N + 1)$ Orientierungsmöglichkeiten. Das bedeutet für eine z. B. Fünferkette bereits 28 Möglichkeiten für den Zusammenschluß zur Zehnerkette. Letztere kann dagegen bereits nach 78 Möglichkeiten in eine Zwanzigerkette übergehen und diese nach sogar 253 Möglichkeiten eine Vierzigerkette liefern. Man

erkennt also, daß jetzt Schwierigkeiten der Orientierung überhaupt nicht mehr bestehen und, im Gegenteil, sogar um so mehr beseitigt werden, je weiter das Kettenwachstum fortschreitet. Damit aber dürfte einesteils die Ursache des überraschend großen Impulses der Resitbildung verständlich sein, andernteils aber auch die Tatsache eine Aufklärung gefunden haben, warum sich die Resitolstufe und weiterhin die Resitstufe direkt schlagartig ausbilden.

Mit dieser Deutung der Resitbildung stehen auch alle Eigenschaften der Resite bestens im Einklang. So erklärt sich zunächst zwanglos die Natur der Produkte als fester Gele, weiterhin aber auch ihre Unlöslichkeit und Unschmelzbarkeit und nicht zuletzt die große chemische Widerstandsfähigkeit. Des ferneren versteht man jetzt auch, warum sich für ungefüllte Kunststoffe nur Phenolresite eignen, nicht aber auch solche auf Basis von Trikresol. Schließlich kann man jetzt auch den besonderen Nutzen mancher seitens der Technik in mühsamer Empirie gefundener Tatsachen leicht einsehen, wobei besonders an die spezifische Wirkung der Kondensationsmittel erinnert sei.

Schließlich wäre noch darauf hinzuweisen, daß prinzipiell gleiche Vorstellungen zweifellos auch bezüglich des Härtungsvorgangs bei anderen Kunstharzprodukten zulässig sein dürften. Das gilt u. a. für die Kondensationsprodukte aus mehrbasischen Säuren und mehrwertigen Säuren (Glyptale, Alkyde) und insbesondere auch für die Harnstoff-Formaldehyd-Kondensate (Aminoplaste).

Mitteilung aus dem Chemischen Untersuchungsamt der Stadt Pforzheim

Über den Bariumgehalt der Para-Nuß

Von **Kurt Wagner**

(Eingegangen am 17. August 1936)

Unter den zur Deckung des deutschen Fettbedarfs aus dem Auslande zur Einfuhr gelangenden, ölhaltigen Pflanzenteilen spielt die Paranuß zwar keine sehr bedeutende Rolle; immerhin wird sie von einem Teil der Bevölkerung wegen ihres Ölreichtums geschätzt und daher wohl auch mit einer gewissen Regelmäßigkeit konsumiert.

Für die Nahrungsmittelchemie erwächst daraus die Aufgabe, die analytische Zusammensetzung dieses Produktes insbesondere auch nach der toxikologischen Seite hin zu ermitteln. Dies ist bereits seit langem geschehen[1]). Auf Grund zahlreicher Untersuchungen sind wir über die Zusammensetzung der Paranuß weitgehend unterrichtet. Es mußte daher überraschen, daß von W. M. Seaber[2]) als Normalbestandteil der Paranuß ein Bariumgehalt von 0,29% gefunden wurde. Zwar blieb diese Feststellung bislang noch ziemlich unbeachtet[3]); um so mehr erscheint es notwendig, diesem Befund Aufmerksamkeit zu widmen und ihn an den in Deutschland zum Verkauf gelangenden Paranüssen nachzuprüfen.

Zu diesem Zweck wurden mehrere Proben erhoben und auf ihren Bariumgehalt untersucht. 50 g der von den Schalen befreiten Kerne wurden zerkleinert und vorsichtig verascht. Der Aschegehalt der Kerne betrug 3,55%. Die Bariumbestimmung in der Asche ergab 0,26% Ba, bezogen auf luft-

---

[1]) Vgl. König, Chemie d. menschl. Nahrungs- u. Genußmittel, Nachtrag zu Band I, B, S. 108.

[2]) Analyst **58**, 575 (1933).

[3]) Ztschr. Unters. d. Lebensmittel **70**, 430 (1935).

trockene Kerne. Mithin beträgt der Bariumgehalt der Asche 7,2%. In anderen Proben wurden ähnliche, jeweils zwischen 0,24 und 0,26% schwankende Werte gefunden. Die Angaben Seabers konnten somit bestätigt werden. Es war nun von Interesse festzustellen, wie sich das Barium in seiner natürlichen Bindung verschiedenen Lösungsmitteln gegenüber verhält. Zerkleinerte Kerne wurden einer mehrstündigen, erschöpfenden Ätherextraktion unterworfen. Hierbei wurden 66,74% Öl isoliert, das im Zeißschen Butterrefraktometer bei 25° eine Refraktion von 64,2 und bei 40° eine solche von 55,8 aufwies. Der Aschegehalt dieses Öles betrug 0,018% (bezogen auf lufttrockene Kerne) und war frei von Barium. Nach der Ätherextraktion wurden die Kerne mehrere Stunden lang mit absolutem Alkohol in der Wärme ausgezogen. Nach dem Veraschen des so gewonnenen alkoholischen Extraktes verblieben 0,092% anorganische Substanz, die in der Hauptsache aus Kaliumsalzen bestand und ebenfalls kein Barium enthielt. Anschließend wurde das Extraktionsgut mit 0,15%iger Salzsäure behandelt, wobei dann das gesamte Barium in Lösung ging. In einem anderen Versuch wurde das Verhalten der entfetteten Kerne gegen 1%ige NH_3-Lösung untersucht. Hierbei ergab sich, daß zwar 0,23% Mineralstoffe in Lösung gingen; diese waren jedoch frei von Barium.

Der hohe Bariumgehalt der Kerne ließ es wahrscheinlich erscheinen, daß auch die Schalen der Paranüsse Barium enthalten würden. Zunächst wurde festgestellt, daß der Aschegehalt der Schalen bedeutend niedriger liegt als der der Kerne, und zwar wurden 0,94% Asche gefunden (gegenüber 3,55% in den Kernen). Auch der Bariumgehalt der Schale liegt wesentlich niedriger, nämlich bei 0,046% entsprechend 4,8% der Asche. Sowohl in der Schale, wie auch besonders in den Kernen findet sich neben dem Barium eine erhebliche Menge von Calcium.

Der von Seaber empfohlene qualitative Nachweis des Bariums in den Kernen mittels des Natriumsalzes der Rhodizonsäure erwies sich in der angegebenen Ausführungsform als wenig geeignet. Die auf diese Weise zu erzielende Orangefärbung ist sehr unbeständig. Die Deutlichkeit der Reaktion ließ sich jedoch durch folgende Abänderung wesentlich steigern:

Dünne Schnitte von Paranußkernen wurden auf einem Platinblech vorsichtig verascht. Die Asche wurde mit wenigen Tropfen einer 0,5%igen wäßrigen Lösung von rhodizonsaurem Natrium[1]) getränkt und dann abwechselnd mit Salzsäure- und Ammoniakdämpfen in Berührung gebracht. Dies geschieht am einfachsten dadurch, daß man das Präparat neben die Öffnung einer Flasche mit konz. HCl bzw. NH_3 hält und darüber hinwegbläst. Das Vorhandensein von Barium in der Asche gibt sich dann jeweils nach der Behandlung mit Salzsäure durch eine deutliche und dauerhafte Rotfärbung zu erkennen. Auf diese Weise konnte in allen Teilen des Paranußkernes Barium nachgewiesen werden. Im Gegensatz dazu war in Haselnuß- und auch in Erdnußkernen kein Barium festzustellen.

Aus den dargelegten Untersuchungsergebnissen geht hervor, daß das in den Kernen der Paranuß enthaltene Barium zwar durch Äther, Alkohol, Wasser und verdünnten Ammoniak nicht aus seiner Bindung herausgelöst werden kann, daß es jedoch schon mit 0,15%iger Salzsäure in Lösung geht. Es besteht daher die Möglichkeit einer toxischen Wirkung auf den menschlichen Körper, die vielleicht bislang nur deshalb nicht deutlich in Erscheinung trat, weil wohl nur selten größere Mengen von Paranüssen auf einmal genossen werden. Zieht man außerdem in Betracht, daß entkernte Paranüsse sehr bald einen ranzigen Geschmack annehmen und auch leicht von Pilzen befallen werden[2]), so kann man sie trotz des hohen Fettgehaltes nicht zu den Nahrungsmitteln zählen, deren Genuß uneingeschränkt empfohlen werden darf. Es sollte im Gegenteil darauf hingewirkt werden, daß die Einfuhr von Paranüssen unterbleibt.

---

[1]) Feigl, Mikrochemie 1924, S. 188.

[2]) Kühl, Ztschr. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 21, 629 (1911).

Zur Chemie der ätherischen Öle

I. Untersuchung des Öls von Skimmia laureola

Von **Heinrich Wienhaus** und **Tara Chand Rajdhan**

(Eingegangen am 31. August 1936)

Skimmia laureola Hook. fil. (Limonia laureola D. C.), aus der Familie der Rutaceen, wächst als etwa 1,5 m hoher immergrüner Strauch in den gemäßigten Regionen des Himalaja in Höhenlagen von 2000—3000 m. Man trifft die Pflanze auch in Szetschwan (China) und als Varietät in Japan und baut sie oft in botanischen Gärten an. In Kaschmir streut man zum Schiwa-Gottesdienst die grünlich-weißen, lederartigen Blätter aus und wirft die grünen Zweige auf glühende Kohlen, um einen aromatischen Rauch hervorzurufen. J. L. Simonsen gibt an, daß die verriebenen Blätter in Indien als Heilmittel und Gewürz verwendet werden. Im Jahre 1920 war es wohl das erste Mal, daß man das Öl aus den Blättern und Zweigen destillierte.

Eigenschaften des Öls

Die Ergebnisse der Untersuchungen des Öls sind in folgender Tab. 1 vereinigt.

Es sind untersucht worden: Öl I von Roure Bertrand Fils[1]) in Grasse, II von J. L. Simonsen[2]) in Dehra Dun (Indien), III und IV von Schimmel & Co.[3]) in Miltitz b. Leipzig, V und VI von uns ebendort bzw. später im Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.

Über die Gewinnungsweise des Öls I fehlen nähere Angaben; nach unseren Erfahrungen deutet die Rechtsdrehung auf besonders hohen Gehalt an Terpenen (vgl. die Tab. 2) hin, durch deren Autoxydation oder Polymerisation die Dichte wieder angestiegen sein könnte; die

[1]) Bull. Roure Bertrand Fils, Okt. 1920, 24.
[2]) Journ. Soc. Chem. Ind. **40**, T 126 (1921).
[3]) Bericht von Schimmel & Co. **1922**, 61; **1923**, 72.

Tabelle 1

Nr.	Dichte	n_D	α_D	S.-Z.	V.-Z.	Estergehalt	V.-Z. nach Acetylierung	Alkoholgehalt
I	0,8931 (18°)	—	+4°28′	0	81,1	28,4	—	—
II	0,9041 (30°)	1,4648 (30°)	—	3,6	197,9	69,3	238,5	10,4
III	0,8876 (15°)	1,4726 (20°)	−2°22′	0	128,8	45,1	—	—
IV	0,8875 (15°)	1,4715 (20°)	−2°51′	0	128,8	45,1	—	—
V	0,8969 (15°)	1,4647 (20°)	−1°42′	0,9	181,2[1])	63,4	247,0[2])	18,8
VI	0,9220 (20°)	1,4757 (20°)	−4,1°	3,7	195,0[1])	68,2	244,5[2])	13,0

Der Estergehalt ist auf Acetat $C_{10}H_{17}O.CO.CH_3$, der Alkoholgehalt auf $C_{10}H_{18}O$ berechnet.

auffallend niedrige Verseifungszahl weist in dieselbe Richtung, nämlich daß die Destillation des Pflanzenmaterials entweder unvollständig oder von Zersetzung des Esterbestandteils begleitet war. Das Öl II stammt aus Blättern, die Simonsen im Schatten getrocknet und danach mit Wasserdampf destilliert hatte; aus der hohen Verseifungszahl zu schließen, ist die Destillation kunstgerecht ausgeführt worden, nach der hohen Dichte scheint aber beim Trocknen ein Teil der Terpene verloren gegangen zu sein. Natürlich können auch Unterschiede der Jahreszeit, des Klimas und des Standortes die Abweichung der Öle Nr. I und II voneinander und von den folgenden mitbedingt haben.

Die Öle Nr. III, IV, V und VI hat der eine von uns (R.) aus frischen (unzerkleinerten) Blättern und Zweigen destilliert, die in den Wäldern von Gulmarg (Kaschmir) gesammelt waren, und zwar die Öle Nr. III und IV, von denen die Regierung von Jammu und Kaschmir Proben nach Miltitz gesandt hatte, mit Wasser über freiem Feuer, die Öle Nr. V und VI aber mit Wasserdampf, der in einem besonderen Kessel erzeugt war. Untersuchungen in Srinagar (Kaschmir) hatten schon wechselnde

[1]) Die auf 1,50 g Öl üblichen 10 ccm n/2-alkoh. Lauge reichten hier nicht aus; wir nahmen 20 ccm. Über den Estergehalt vgl. S. 116.

[2]) Die Acetylierung wurde in Xylollösung ausgeführt. Über das Verfahren vgl. E. Gildemeister, Die ätherischen Öle, 3. Aufl. (1928), I, 729.

Werte, besonders für die Verseifungszahl, je nach dem zur Ölgewinnung angewandten Verfahren ergeben. Aus der Tab. 1 ist das Gleiche zu ersehen. Man wird also, um an dem wertvollsten Bestandteil des Öles — Linalylacetat — möglichst wenig einzubüßen, die Regel zu beachten haben, die früher von Schimmel & Co.[1]) für die beste Gewinnung des Lavendelöls aufgestellt worden ist, nämlich durch das ganz frische Material möglichst rasch Wasserdampf zu senden. Im vorliegenden Falle wird man die harten Blätter und Zweige erst gründlich zerkleinern müssen. Das Material aufzuspeichern wäre verfehlt, weil es alsbald unter starker Selbsterwärmung in Gärung gerät.

Bestandteile des Öls

Auf seine Bestandteile hat das Öl bisher nur J. L. Simonsen geprüft. Er zerlegte es unter 200 mm Druck in 10 Fraktionen und ermittelte als Siedegrenzen 130 und 190°. Die drei ersten, bis 150° übergegangenen Fraktionen machten nicht viel mehr als 5% aus. Seine Vermutung, daß sie Terpinen enthielten, fand er nicht bestätigt. (Hier sei bemerkt, daß bei diesen Temperaturen β-Phellandren sich schon stark polymerisiert.) Als Hauptbestandteile wies er l-Linalool und l-Linalylacetat nach. Den höher siedenden Anteil sprach er als kompliziertes Gemisch von Sesquiterpenalkoholen und Estern an.

Das von uns untersuchte Öl war braun, nach dem Entsäuern gelb. Es roch eigenartig, weniger gut als reines Linalylacetat, das allerdings im Geruch stark hervortrat. Eine verseifte Probe roch angenehm nach Linalool und Kölnischem Wasser. Von dem Öl V destillierten wir 1 kg über eine 1 m hohe, mit Glasabschnitten gefüllte Kolonne. Zuvor trockneten wir es mit wasserfreiem Natriumsulfat. Am Anfang verminderten wir den Druck nur so weit, daß Verluste an Terpenen noch vermieden blieben. Menge und Eigenschaften der Fraktionen zeigt die folgende Tab. 2.

Das allererste Destillat roch nach Essigsäure. Sie wird durch Spaltung von etwas Linalylacetat neben Myrcen entstanden sein, auf dessen Anwesenheit die besonders niedrige

[1]) Bericht von Schimmel & Co., April 1907, 71.

Dichte der beiden ersten Fraktionen hindeutete. Die größten Fraktionen 7, 8, 9, auch 10 mit den höchsten Esterzahlen rochen rein nach Linalylacetat. Die letzten drei Fraktionen waren tief blaugrün, weshalb an ihnen α_D nicht bestimmt werden konnte. Am Schluß der Destillation erstarrte das Öl im Ableitungsrohr krystallin.

Tabelle 2

Öl V	Menge in g	Siede-bereich	mm	d_{15}	n_D^{20}	α_D^{20}	Ester-gehalt
1	33,0	55 bis 62°	22	0,846	1,4739	+25° 16′	—
2	96,0	„ 64	17	0,839	1,4796	+15 9	—
3	40,0	„ 75	15	0,842	1,4809	+ 6 4	—
4	36,0	„ 90	15	0,877	1,4651	− 4 47	—
5	54,4	„ 95	15	0,883	1,4627	− 6 31	—
6	113,0	„ 95	12	0,895	1,4613	− 6 43	62,7 %
7	215,0	„ 95	11	0,904	1,4564	− 6 39	87,6
8	136,0	„ 95	11	0,905	1,4545	− 6 58	92,4
9	133,0	„ 96	11	0,906	1,4532	− 6 17	93,4
10	24,4	„ 100	11	0,908	1,4549	− 2 35	92,4
11	24,4	„ 110	5	0,927	1,4720	—	—
12	17,0	„ 120	5	0,929	1,4781	—	—
13	10,0	„ 140	5	0,944	1,4887	—	—
14	50,0	Rückstand					

Nachweis von α-Pinen

Die 1. Fraktion befreiten wir mit Sodalösung von der Essigsäure. Unter Atmosphärendruck siedete sie dann zwischen 155 und 162°. Ein dreimal über Natrium destillierter Teil zeigte:

Sdp. 157—160°, d_{20} 0,8467, n_D^{20} 1,4662, α_D^{20} + 26° 25′, Mol.-Refr. gef. 44,54, auf $C_{10}H_{16}$ ⌜ Vierring ber. 43,91.

0,1012 g Öl: 0,3273 g CO_2, 0,1076 g H_2O.

$C_{10}H_{16}$ Ber. C 88,15 H 11,85 Gef. C 88,20 H 11,90

Für ein inaktives Pinen (aus dem Nitrosochlorid) hat O. Wallach[1]) angegeben:

Sdp. 155—156°, d_{20} 0,858, n_D^{20} 1,4655.

Die Abweichungen unserer Zahlen und die hohe Molekularrefraktion erklären sich durch einen geringen Gehalt der Fraktion an Myrcen, dessen Konstanten lauten:

Sdp. 167°, d_{20} 0,798, n_D^{20} 1,4673, Mol.-Refr. 47,36.

[1]) Ann. Chem. **258**, 344 (1890).

Bekanntlich gibt Pinen unter den üblichen Bedingungen festes Nitrosochlorid in um so größerer Menge, je schwächer optisch aktiv es ist. Dementsprechend entstand aus unserem ziemlich stark rechtsdrehenden Material sowohl nach dem Verfahren von O. Wallach[1]) wie nach dem von P. Ehestädt[2]) das Nitrosochlorid nur in unbedeutender Menge. Mit Methylalkohol aus der Chloroformlösung abgeschieden, schmolzen die weißen Blättchen bei 102°.

Als wir 20 g des Kohlenwasserstoffs mit einer eiskalten Lösung von 45 g Kaliumpermanganat in 600 ccm Wasser oxydierten, das Filtrat eindampften und mit Semicarbazidmischung versetzten, fiel Pinonsäure-semicarbazon aus, das nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 204° schmolz.

Nachweis von β-Phellandren

Eine Probe der 2. Fraktion siedete unter Atmosphärendruck von 174 bis 180°. Als ein Teil rasch über Natrium destilliert wurde, bildete sich viel Harz; das Destillat zeigte:

Sdp. 168—170°, d_{20} 0,830, n_D^{20} 1,4706, α_D + 14° 44′, $[\alpha]_D$ + 17,87°, Mol.-Refr. gef. 45,81, auf $C_{10}H_{16}$ $\equiv_2$ ber. 45,24 (die Exaltation weist auf Konjugation der beiden Äthylenbindungen hin).

0,1142 g Öl: 0,3677 g CO_2, 0,1244 g H_2O.

$C_{10}H_{16}$ Ber. C 88,15 H 11,85 Gef. C 87,81 H 12,19

Die Angaben von O. Wallach[3]) über β-Phellandren aus Wasserfenchelöl lauten:

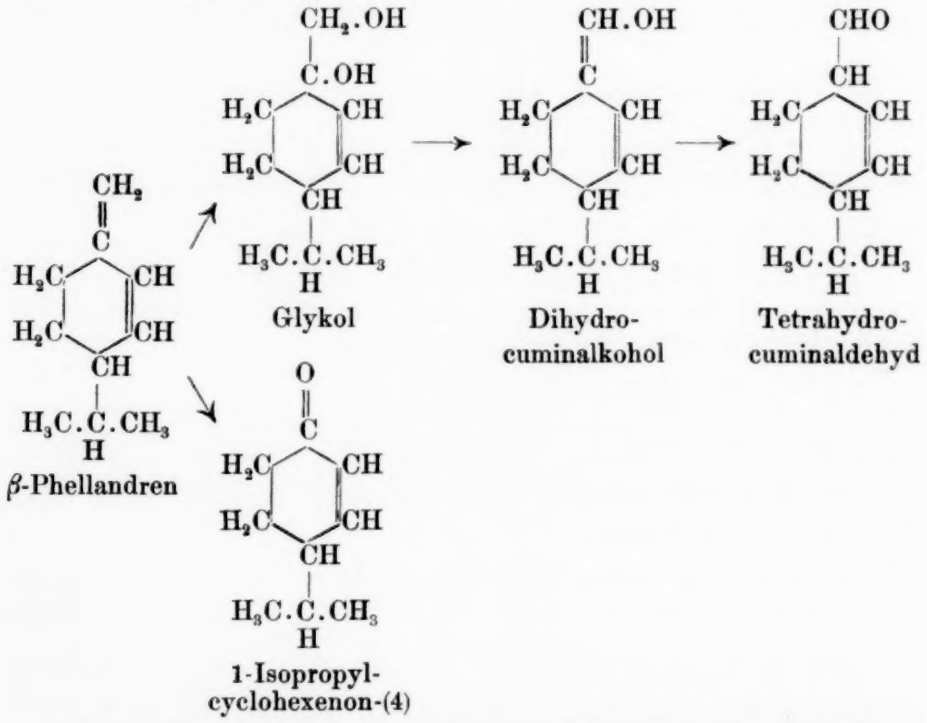
Sdp.$_{11}$ 57°, d_{20} 0,852 und 0,848, n_D^{20} 1,4788 und n_D^{18} 1,4759, $[\alpha]_D$ + 18,54° und 14° 45′.

Auf 20 g der 2. Fraktion, die mit 80 g Ligroin verdünnt wurden, ließen wir in üblicher Weise langsam und unter guter Kühlung salpetrige Säure einwirken. Es schied sich reichlich festes Nitrit aus. Mit Wasser und Äther gewaschen und aus Chloroform mit Alkohol und Äther umkrystallisiert, bildete es eine schneeweiße, wollige Krystallmasse und schmolz wie das β-Nitrit des β-Phellandrens bei 97—98°.

---

[1]) Ann. Chem. **245**, 251 (1888).
[2]) Bericht von Schimmel & Co., Okt. **1910**, S. 165.
[3]) Ann. Chem. **336**, 43 (1904); **340**, 2 (1905).

40 g derselben Fraktion schüttelten wir mit einer eiskalten 1%igen Lösung von 26 g Kaliumpermanganat bis zur Entfärbung und behandelten die unangegriffenen 20 g Terpen nochmals mit Permanganat, wobei 7 g übrig blieben. Die wäßrigen Filtrate gaben nach dem Einengen an Chloroform etwas Glykol ab. Wir behandelten es mit verdünnter Schwefelsäure und Wasserdampf und setzten das überdestillierte Öl von Aldehydgeruch mit Semicarbazidmischung um. Das entstandene Semicarbazon schmolz bei 195°. — Nach O. Wallach[1]) entstehen auf diesem Wege aus β-Phellandren Tetrahydrocuminaldehyd (Semicarbazon Schmp. 204—205°) und Dihydrocuminalkohol neben 1-Isopropyl-cyclohexenon-(4):



50 g derselben Terpenfraktion schüttelten wir bei 20° in einer 3 Literflasche mit Sauerstoff in Gegenwart von 50 ccm Wasser. Nach 3 Tagen war das Öl ziemlich dick geworden und nahm von dem ständig durchgeleiteten Gase kaum mehr etwas auf. Der mit Wasserdampf flüchtige Teil reagierte in kurzer Zeit mit Semicarbazid. Wir destillierten von dem zunächst öligen Semicarbazon noch vorhandenes Terpen mit Wasser-

[1]) Ann. Chem. **340**, 12 (1905); **343**, 29 (1905).

dampf ab, wuschen den Rückstand mit etwas Äther und Ligroin und krystallisierten ihn aus Methylalkohol um. Der Schmp. 187° (185°) bestätigte die Erwartung, daß das Semicarbazon des 1-Isopropyl-cyclohexen-2-ons-(4) vorlag.

Das somit erwiesene, nicht geringe Vorkommen des β-Phellandrens im Skimmiaöl hat darum eine gewisse Bedeutung, weil in den meisten phellandrenhaltigen Ölen das α-Phellandren weit überwiegt und das Wasserfenchelöl, das bisher als Quelle des β-Phellandrens gedient hat, eine Seltenheit ist[1]). Ob allerdings das Skimmiaöl seiner anderen wertvollen Bestandteile wegen künftig in größeren Mengen und regelmäßig destilliert wird, bleibt abzuwarten.

Bestätigung von Linalool

Die 4. Fraktion roch nach Linalool und glich auch in ihren physikalischen Eigenschaften (I) dem Linalool aus anderen Ölen (II)[2]).

	Sdp.	d_{15}	n_D^{20}	α_D
I	75—90° (15 mm)	0,877	1,4651	− 4° 47′
II	88—89,5° (13 mm)	0,800—0,875	1,4630—1,4690	− 3 bis − 18°.

Nach dem Verfahren von H. Walbaum und O. Hüthig[3]) erhielten wir das Phenylurethan in Nadeln vom Schmp. 65°, das auch J. L. Simonsen zum Nachweis dargestellt hat, und weiterhin das α-Naphthylurethan vom Schmp. 53°.

Daß Linalool vorlag, zeigte schließlich auch das Verhalten gegen Ameisensäure (vgl. S. 121).

Bestätigung von Linalylacetat

Wiesen schon der Geruch und die Verseifungszahlen auf hohen Gehalt der 7.—10. Fraktion an Linalylacetat hin, so lagen auch ihre physikalischen Daten (I, vgl. Tab. 2, S. 116) in den für l-Linalylacetat (II) angegebenen Grenzen[4]):

---

[1]) Neuerdings ist noch ein reichlicher Gehalt an l-β-Phellandren im Nadelöl von Abies nobilis Lindl. und anderen Coniferen aus Washington festgestellt worden.

[2]) Vgl. Gildemeister, 3. Aufl., I, 423.

[3]) Dies. Journ. [2] **67**, 323 (1903).

[4]) Vgl. Gildemeister I, 641.

	Sdp.	d_{15}	n_D^{20}	α_D
I	95—100° (11 mm)	0,904—0,908	1,4564—1,4549	−6° 43′ bis − 2° 35
II	96,5—97° (10 mm)	0,900—0,913	1,451—1,457	z. B. $[\alpha]_D$ − 6° 35′.

Wir verseiften 20 g der 9. Fraktion mit alkoholischer Kalilauge und wiesen als Produkte Essigsäure vom Sdp. 118° (vgl. S. 122) und Linalool vom Sdp.$_7$ 82° durch Geruch, Dichte d_{15} 0,869 und das Phenylurethan vom Schmp. 65° nach.

Nachweis von Azulen ($C_{15}H_{24}$)

Die 11., 12. und 13. Fraktion waren blau bis blaugrün.

J. L. Simonsen fand bei sorgfältiger Prüfung seiner höheren Fraktionen, die blau fluorescierten, keinen Anthranilsäuremethylester.

Bei der Destillation einer neuen Portion Öl unter 7 mm Druck erhielten wir 11 g einer Fraktion von 140—170°, die praktisch den ganzen blauen Stoff enthielt. Wir verdünnten mit 30 ccm Petroläther, kühlten auf − 10° ab und schüttelten rasch mit ebenfalls stark gekühlter Phosphorsäure (d_{15} 1,70) durch. Die Petrolätherschicht wurde farblos, die Phosphorsäure rotbraun. Mit Petroläther gewaschen und auf Eis gegossen, gab diese das Azulen wieder frei. Wir trennten es mit Äther ab, trockneten mit Natriumsulfat und erhielten etwa 1 g tief blaugrünes Öl. In absolutem Alkohol gab es mit heiß gesättigter, alkoholischer Lösung von Pikrinsäure nach dem Eindunsten glänzend schwarze Nadeln, die bei 118° schmolzen. A. E. Sherndal[1]), der dieses Verfahren zur Abtrennung von Azulen angegeben hat, verzeichnet für Azulenpikrat denselben Schmelzpunkt.

Nachweis von Bergapten

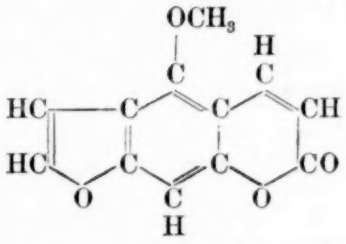
Am Schluß der Destillation war im Kühlrohr ein Sublimat von Kryställchen aufgetreten. Mit diesen geimpft, erstarrte die 13. Fraktion krystallin. Wir entfernten das anhaftende Öl durch Waschen mit wenig kaltem Alkohol auf dem Saugfilter und krystallisierten aus Alkohol um. Die zarten weißen Nadeln verfilzten sich beim Schütteln im Glase zu kleinen Ballen und schmolzen bei 188°. Eine Mischung mit Bergapten aus Bergamottöl schmolz nicht niedriger. Beim Erhitzen an der Flamme trat aromatischer Geruch auf.

[1]) Journ. Amer. chem. Soc. **37**, 167, 1537 (1915).

4,332 mg Subst.: 10,560 mg CO_2, 1,590 mg H_2O.

$C_{12}H_8O_4$ Ber. C 66,64 H 3,70 Gef. C 66,48 H 4,11.

Bergapten ist bisher nur in wenigen anderen Rutaceen, nämlich im Bergamottöl und in den Früchten von Ruta graveolens L. und Fagara xanthoxyloides Lam., aufgefunden worden. Es ist nach C. Pomeranz ein Cumaron–Cumarin-Derivat und hat nach H. Thoms und H. Baetcke[1]) die Formel



Die Meinung früherer Autoren, Bergapten sei durch Luftoxydation der im Bergamottöl enthaltenen Kohlenwasserstoffe erzeugt worden, ist hinfällig, weil Bergapten nun auch im Öl von Skimmia laureola nachgewiesen ist, dessen Terpene andere als die des Bergamottöls sind. Wir wissen überdies jetzt, daß die Autoxydationsprodukte von Terpenen ganz anderer Art und keinesfalls Abkömmlinge des Cumarins sind.

Andere Versuche

Die Prüfung von 250 g terpenfreiem und verseiftem Öl auf primäre und sekundäre Alkohole mittels Phthalsäureanhydrid (in Benzol bzw. ohne Lösungsmittel und auch in Pyridin) ergab nur ganz wenig Öl, dessen Geruch an Geraniol erinnerte. Dieses konnte auch ein Umwandlungsprodukt des Linalools sein.

150 g desselben Öls vermischten wir mit der gleichen Menge konz. Ameisensäure[2]). Die Mischung erhitzte sich bis 95°, färbte sich erst rosa, dann tiefrot und schließlich hellgelb und trennte sich in zwei Schichten. Aus der oberen Schicht entführte Wasserdampf Terpene und Formiate, während viel Polyterpen zurückblieb. Aus dem flüchtigen Teil destillierten wir die Terpene ab, um danach den von 190—210° siedenden Rest mit alkoholischer Natronlauge zu verseifen. Den so aus

[1]) Ber. **45**, 3705 (1912).

[2]) Vgl. J. Bertram u. H. Walbaum, Dies. Journ. [2] **45**, 601 (1892).

dem Formiat freigewordenen Alkohol destillierten wir mit Wasserdampf über und bestimmten in einer Probe der erhaltenen 6 g Öl durch Acetylierung in Xylol und Verseifung den Gehalt zu 70% (berechnet auf Alkohol $C_{10}H_{18}O$). Aus anderen 3 g des Öls ließ sich ein Phenylurethan vom Schmp. 112° darstellen, das den Schmelzpunkt des α-Terpineol-phenylurethans nicht herunterdrückte. Ob dieses α-Terpineol frei oder als Ester schon im Skimmiaöl vorhanden oder erst in bekannter Weise aus Linalool entstanden war, ist fraglich. Jedenfalls verlief ein Versuch, den wir mit Linalool aus Linaloöl anstellten, ganz ähnlich.

Veranlaßt durch Simonsens Angabe, die höheren Fraktionen enthielten u. a. Sesquiterpenalkohole, vereinigten wir die 11. und 12. Fraktion und die öligen Anteile der 13. und setzten 25 g in Äther im Laufe mehrerer Tage mit 5 g Natriumdraht, weiterhin mit Phthalsäure-anhydrid in Äther um. Die erhaltene geringe Menge öliger Phthalestersäure lieferte bei der Verseifung mit Wasserdampf flüchtiges Öl, das nur zu einer Mikroanalyse reichte, die auf eine Formel $C_{15}H_{26}O_2$ passende Zahlen ergab. — In dem von Natrium unangegriffenen Teil Sesquiterpene vermutend, sättigten wir ihn mit Chlorwasserstoff. Statt eines festen Hydrochlorids entstand ein schwarzes Öl.

Zur Prüfung auf Aldehyde und Ketone eignete sich das Verfahren mit Hydroxylamin-chlorhydrat[1]) wegen des Estergehalts nicht. Wir schüttelten 250 g des ursprünglichen Öls 6 Stunden lang mit 100 g Natriumbisulfitlösung und erhielten aus dieser Lösung und den zugehörigen Waschwässern mit Soda sehr wenig Öl, das ähnlich wie Citral roch und nur spurenweise festes Semicarbazon bildete. Vermutlich handelte es sich nur um Isopropyl-cyclohexenon, das Autoxydationsprodukt des β-Phellandrens.

Die bei der Verseifung von 250 g Öl erhaltenen Säuren erwiesen sich, mit Wasserdampf gereinigt, durch das einheitliche Aussehen ihres Bariumsalzes, den scharfen Sdp. 118° und das Äquivalentgewicht 59,8 (ber. 60,0) als ziemlich reine Essig-

[1]) Literatur und nähere Angaben vgl. Berichte von Schimmel & Co. **1928**, 19—21; **1929**, 20 und 152—153.

säure. — Der neutrale Teil bestand, wie zu erwarten war und eine fraktionierte Destillation zeigte, ganz überwiegend aus Linalool ($Sdp._8$ 80—85°, d_{15} 0,867—0,869)[1]).

Zusammenfassung der Ergebnisse

Das Öl enthält ungefähr 13% Terpene, und zwar *d*-α-Pinen und in ungleich größerer Menge *d*-β-Phellandren. Die Hauptbestandteile sind l-Linalool mit etwa 18 und l-Linalylacetat mit etwa 63%. Im höchstsiedenden Rest finden sich Azulen und Bergapten; Azulen entsteht erst bei der Destillation. Andere Säuren als Essigsäure sind an der Esterbildung nicht beteiligt; in geringer Menge erscheint Essigsäure im Vorlauf. Primäre oder sekundäre Alkohole, Aldehyde oder Ketone sind nicht oder nur spurenweise vorhanden.

Die Versuche sind während des Jahres 1929 im Wissenschaftlichen Laboratorium der Firma Schimmel & Co. in Miltitz bei Leipzig ausgeführt worden.

Tharandt bei Dresden, Institut für Pflanzenchemie und Holzforschung der Technischen Hochschule Dresden, Abt. Forstliche Hochschule Tharandt.

---

[1]) Einzelheiten in der Dissertation von T. Ch. Rajdhan, „Untersuchungen über Inhaltstoffe zweier in Kaschmir heimischer Pflanzen", Leipzig 1930.

Mitteilung aus dem Pflanzenchemischen Institut Tharandt-Dresden

Porenviscosimetrie des übermolekularen Aufbaues in Lösungen

Von **H. Wislicenus**

Mit 1 Figur

(Eingegangen am 28. August 1936)

Ein primitives „Porenviscosimeter" und seine Anwendung wurde in der Kolloidzeitschrift **64**, 96 (1933) mit einigen ersten Versuchsdaten von K. Uebel kurz beschrieben. Es werden hier eine verbesserte Ausführung des Gerätes und Kontrollversuche, die bei der Durchprüfung teils von J. Fiedler erhalten wurden, angegeben. Der Durchprüfungsplan konnte leider wegen anders gerichteter Arbeiten ohne Mitarbeiter nicht wesentlich weiter verfolgt werden. Das ist aus äußeren Gründen auch weiterhin nicht mehr möglich, und es muß daher dieser Gegenstand noch in einem anfänglichen Zustand seinem weiteren Schicksal überlassen werden.

Beabsichtigt war zunächst eine vergleichende Prüfung des pflanzenchemisch und pflanzenphysiologisch wichtigen übermolekularen Aufbaues in Saccharoselösungen, einerseits im physikochemischen Aufbau durch Konzentrationserhöhung bis zur angenähert kolloiddispersen Aggregation (Molekülrottung, Komolierung), andererseits nach dem chemischen Stufenvergleich von der konz. „subkolloiden" Zuckerlösung mit dem Zustand einer möglichst klar filtrierten Lösung von löslicher Stärke (Amylose) und mit der Kupferoxydammoniaklösung der Cellulose. Der Rohrzucker und seine Komponenten sind die pflanzenchemisch wichtigsten Baustoffe für die Bildung der Holzsubstanz im Cambium, seine Dextrosekomponente für die Gerüstcellulose

und für die Stärke, seine Lävulosekomponente für das Lignin[1]). Bei der Aufbauarbeit der Pflanze fällt neben den chemischen Wandlungen durch Hydrolyse und ihr Gegenstück, die Kondensation, auch dem physikalischen Zustand und Dispersitätsgrad eine sehr wichtige Rolle zu. Die Klebstoffnatur der Zuckerlösungen ist bekannt und an konz. Rohrzuckerlösungen besonders stark fühlbar. Die höchsten Konzentrationen (bis gegen 70%) sind schwierig zu erhalten und ungeeignet für das Viscosimeter wegen der Ausscheidung von Krystallen. Auch 60%ige Rohrzuckerlösung ist ein Klebmaterial, wie die gebräuchlichen polysaccharidenen Gummiarten und Pflanzenschleime, oder wie überhaupt im allgemeinen viscose kolloide Flüssigkeiten, animalische Leime[2]) usw. Man kann mit hochkonzentrierten Rohrzuckerlösungen z. B. Etiketten gut auf Glas kleben. Sie haften, wie bei jeder Leimung, sofort gut, sobald mit beginnender Eintrocknung die Verklebung zu größeren schleimigen Aggregaten und bis zum festen amorphen Aggregatzustand der Klebschicht geschehen ist. Wird der Zucker krystallin, so geht die Klebkraft sofort verloren. Hierauf beruht der wesentliche Unterschied dieses „theoretischen" Rohrzuckerklebstoffes von den praktischen Klebstoffen. Der andere, nur graduelle Unterschied ist darin begründet, daß die Komolate sehr rasch durch Wasser wieder „demoliert" werden, während mit der langsamen, schwierigen Wiederauflösbarkeit erst die praktische Anforderung (an technische Klebstoffe) erfüllt wird.

Bei dem Molekül der Stärke (Amylose + Amylopektin) ist der rein physikalische Abbau über die Verkleisterung des Amylopektins hinaus bis zur löslichen Stärke (Amylose) mit reinem destilliertem heißem Wasser auch noch möglich[3]). Die Holzcellulose läßt selbst nach intensiver Trockenmahlung[4]) oder Naßvermahlung bis zu übermäßigem Mahlungsgrad und zur Zellstoffschleimbildung im Holländer kaum spurenweise (kolloide) „Wasserlöslichkeit" erkennen[4]). Eine solche auch gewaltsam

[1]) Vgl. Cellulosechemie **14**, 149 (1933); **15**, 41 (1934) und **6**, 45 (1925). Papierfabrikant (V. d. Zellst. u. Pap. Ch. u. Ing.), Fest- und Auslandsheft 1933, 65.

[2]) Kolloidztschr. **34**, 201 (1923).

[3]) Kolloidchem. Beihefte **35**, 331 ff. (1932).

[4]) Kolloidztschr. **34**, 172 (1924) u. Textile Forschung **23**, 204 (1921).

kaum erreichbare Dispergierbarkeit ist auch der unechten kolloiddispersen „Löslichkeit" gegenüber tatsächlich vollkommene Unlöslichkeit. Selbst die kolloide Dispersion der Kupferoxydammoniak-Cellulose ist ja nicht Löslichkeit der Cellulose selbst. Dennoch hat Staudinger an solchen „Celluloselösungen" und anderen gelösten hochpolymeren Stoffen aus eingehenden Viscositätsstudien seine bedeutsamen Anschauungen über den strukturchemischen Aufbau der hochpolymeren Makromoleküle gewinnen können, während man bis dahin ebenso gut unbestimmt begrenzte kolloidchemische Admassierung annehmen konnte. Bei diesen ungeheuer großen und sperrigen Ketten- oder Stäbchenmolekülen begegnete Staudinger neuen Komplikationen der Capillarviscosimetrie, deren Studium ihn gerade zu bisher unbekannten Aufklärungen über die physiologisch ungemein wichtigen hochpolymeren Stoffe geführt hat. Dem gegenüber ist die lockere Assoziierung („Komolierung") von Rohrzuckermolekülen in hochkonzentrierten Lösungen (Wasserlöslichkeit bis gegen 70%) und die rasche, unmittelbare Dissoziation („Demolierung") der Molekülkomplexe beim Verdünnen der wäßrigen Lösung viscosimetrisch leicht erkennbar, bei dünneren Lösungen namentlich im Capillarviscosimeter.

Aber das Capillarviscosimeter ist an sich schon reichlich mit rein apparativen Komplikationen behaftet, weil die innere Reibung oder Zähflüssigkeit nur verquickt mit der äußeren mechanischen Reibung an den Wänden der langen Capillare gemessen werden und rechnerisch nur in dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz erfaßt werden kann, kompliziertere Aufbauvorgänge aber selbst dann kaum mehr lösbare Abweichungen verursachen.

Deshalb hatte ich früher mittels einer später mit Niveaureglern verbesserten Vorrichtung zur quantitativen Membran-Ultrafiltration versucht, die konz. Rohrzuckerlösungen auf kolloiden Zustand zu prüfen[1]). Ein solcher ergab sich schon damals aus der Durchlaßgeschwindigkeit und der aus dem spezifischen Gewicht erkennbaren (geringen) Konzentrationsabnahme der Ultrafiltrate bei den Lösungen reinster Saccharose in mehreren Konzentrationsstufen mit möglichst gleich her-

[1]) Cellulosechemie **6**, 57 (1925).

gestellten (geschlossenen) Ultrafiltern. Solche Membranfilter können auch als sehr vervielfachte Porenviscosimeter mit engsten Porenweiten angesehen werden. Ihre gleichmäßige Herstellung und Einstellung ist jedoch nicht einfach und nicht sicher genug. Das führte später zu den Versuchen mit der vereinfachten Porenviscosimetrie mittelst einer genauen Bohröffnung (oder auch mehrerer) in dünnwandiger Metallkappe. So sollte möglichst nur die reine innere Reibung ohne die Capillarkomplikationen gemessen werden. Mit dem Wegfall der Capillare schienen zunächst diese Verwicklungen ganz eliminiert zu sein, so daß nur das Grahamsche Ausströmungsgesetz für Flüssigkeiten ($v = \sqrt{2g.h}$) zur Geltung kommen sollte. Da bekanntlich der Ausfluß molekular-disperser Flüssigkeiten aus Gefäßen mit enger Öffnung ganz unabhängig von der Dichte (spez. Gew.) der Flüssigkeit vor sich geht und für einen bestimmten Öffnungsquerschnitt nur proportional dem Druck oder der Höhe der Flüssigkeitssäule geschieht [— beispielsweise fließt Quecksilber eben so schnell (nach Volum) aus wie Äther bei gleichem Flüssigkeitsgefälle —], so war zu erwarten, daß der Einfluß der Zähflüssigkeit oder Viscosität oder der inneren Reibung, — also auch der Zusammenrottung von Einzelmolekülen bei höherer Konzentration reiner zum Ausdruck kommen und meßbar werden würde.

Ist dieses Verfahren der Porenviscosimetrie auch weniger für die Viscosimetrie verdünnter oder leichtbeweglicher Lösungen geeignet, so konnte es in der nun zu beschreibenden Form gerade für kolloide Lösungen, wenigstens nahe den oberen Grenzkonzentrationen, zur Erkennung veränderlicher innerer Reibung infolge von Komolierung (Assoziation, Aufbau) und umgekehrt von Demolierung (Abbau) Anwendung finden. Es ließ sich erwarten, daß man sogar hier zu einer einfachen Bestimmung der Molgröße gelöster hochmolekularer Stoffe, in Analogie zu dem Gasausströmungsgesetz (Graham, Bunsen), im inneren Zusammenhang mit den van't Hoffschen Lösungsgesetzen gelangen könnte. Doch ist auch beim Durchgang durch die annähernd nur 2-dimensionale Pore, die als Durchlässigkeitsöffnung im Idealfall natürlich nur mit der 2. Potenz von r (gegenüber der 4. Potenz in der Hagen-Poiseuille-Capillarformel) von Einfluß sein würde, mit vorläufig unfaßbaren

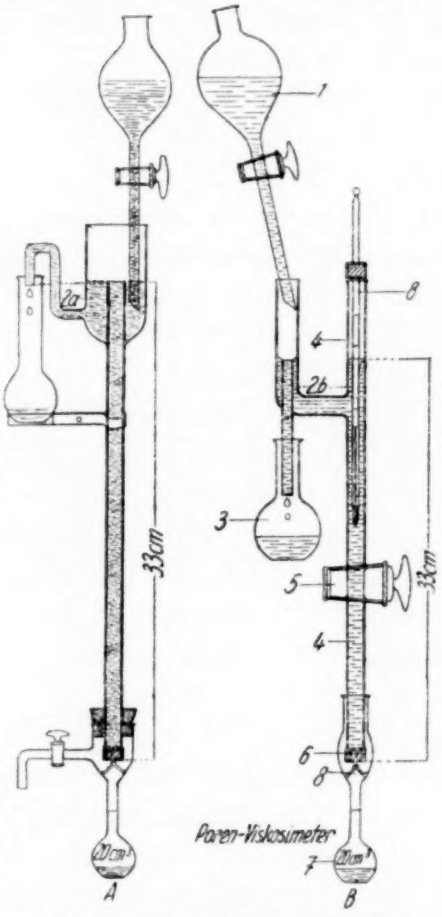
physikalischen Störungen zu rechnen, welche die Ausflußmenge (nach Volum), das Ausflußvolum, etwa auf $^2/_3$ bis $^3/_5$ verringern, wenn auch bei allen molekulardispersen Flüssigkeiten gleich. Diese Hemmung ist eine Folge des seitlichen Zuströmens zur Pore und der Scherwirkung der Flüssigkeitsschichten. Ist diese Störung beim verlangsamten Ausfluß viskoser Flüssigkeiten auch weitaus geringer als bei geringer innerer Reibung, so wird dadurch doch noch eine unbekannte, unkontrollierbare, nicht regulierbare Beeinträchtigung des gesetzmäßigen Ausflusses unvermeidbar veranlaßt. Deshalb ist auch hier nur die relative und spezifische Viscosität im Vergleich mit der Wasserdurchlässigkeit möglich. Eine konstruktive Gestaltung des Gerätes zur Vermeidung dieser letzten Störungen scheint ausgeschlossen zu sein. Da aber die Flüssigkeitssäule hier konstant ist, fällt die (äußere) Reibung an der Gefäßwandung ganz weg, und es kommt nur noch die sogenannte „Scherwirkung" der Flüssigkeitsschichten selbst und die Stoßwirkung des seitlichen Zuströmens zur Pore in Betracht. Die Scherwirkung ist aber ein Bestandteil der inneren Reibung. Die Stoßwirkung verursacht die Turbulenz und ist nun die letzte einzige Störungsursache, die aber bei den hochviscosen, langsam ausfließenden Flüssigkeiten kaum merkbar ist.

Das verbesserte Porenviscosimeter[1]) wurde zuletzt in der abgebildeten Form (etwa $^1/_8$ der wirklichen Größe, vgl. S. 129) verwendet. Es hat folgende wesentliche Einrichtungen:

Ein etwa 40 cm langes, i. L. 15 mm weites Glasrohr (4) wird aus einem Tropftrichter (1) dauernd mit so viel (gut filtrierter) Flüssigkeit versehen, daß während des Ausströmens aus der kleinen Porenöffnung in einer dünnwandigen Metallhaube (6) am unteren Ende des Rohres die Höhe der Flüssigkeitssäule im Rohr (4) vom Niveau bis zur Pore auf 33,3 cm (bei Wasser etwa $^1/_{30}$ Atm.) konstant erhalten wird. Hierzu ist der früher angegebene primitive Niveauregler (Kolloidztschr. **64**, 96) wegen ungleichmäßiger stoßender Wirkung nicht so geeignet, wie die hier angegebenen Formen von ruhig arbeitenden Niveaureglern mit Überlaufvorrichtung (2a u. b). Von diesen ist die Form a für besonders viscose Flüssigkeiten die bessere, weil der seitliche Rohransatz bei 2b unter Umständen nicht weit genug für ungehemmten Zustrom einer zähflüssigen

[1]) Geliefert von der Glasbläserei O. Schönfeld, Dresden-A. 1, Feldgasse 3. In den Zeichnungen sind die Hauptrohre zu lang und zu eng dargestellt.

ausströmenden Flüssigkeit ist. Die Flüssigkeitssäule (der Meßdruck) bleibt konstant, wenn während der Messung dauernd ein kleiner Überschuß der Flüssigkeit gleichmäßig in das Überlaufgläschen (3) abtropft. Von Zeit zu Zeit wird der hier gesammelte Überlauf in den Tropftrichter (1) zurückgegossen. Im Hauptrohr ist (bei Form B) ein großer Hahn (5), dessen Bohrung die gleiche Weite wie das Flüssigkeitsrohr (4) hat, angebracht. Bei seiner Öffnung wird die Stoppuhr in Betrieb gesetzt. Wenn 20 ccm ausgelaufen sind, wird er geschlossen und die Stoppuhr gestoppt. Dieser sehr große Glashahn fällt bei der Form A (vgl. Zeichnung) weg. Hier erfüllt ein gewöhnlicher Glashahn (mit wenigstens 2—3 mm Bohrung) am Auffangglas, das durch Gummistopfen mit dem Viscosimeterrohr dicht, aber noch verschiebbar verbunden ist, den gleichen Zweck. Das Auffangglas hat hierfür einen erweiterten Ansatz am Hals, der auch noch anderen Zwecken dient. Er schützt die ausfließende Flüssigkeit vor Verdunstung und trägt innen ein spitzwinklig gebogenes (angeschmolzenes) Glasstäbchen, den Tropfenabnehmer (8), um beim Ausfließen des Strahles oder der Tropfen den Gegendruck der Oberflächenspannung zu vermeiden. Er wird — ohne Berührung — an die Porenöffnung so nahe herangeschoben, daß die Tropfenbildung vermieden wird.



(etwa 1/8 der wirklichen Größe)

Die Porenhauben (6), die ich früher aus einfachen käuflichen Nickelkappen mit feinen Uhrmacherbohrern herstellte und mit Siegellack an das Rohr ansetzte, wurden besser aus dünnem Platinblech mit genauen Bohrungen von 0,1—0,5 mm und 1,0 mm von der Firma Heraeus in Hanau geliefert. Vom Glasbläser wurden sie mit Lötglas am unteren Rohrende angeschmolzen. Um gleichmäßiges Abfließen (oder auch Abtropfen) zu erzielen, sind die Porenhauben nach unten flach kugelig ausgebaucht. Soll die Oberflächenspannung stalagmometrisch gemessen werden, so wählt man eine so enge Porenöffnung, daß auch das Wasser Tropfen bildet (0,1 mm Durchmesser).

Die Temperatur ist während der Ausströmung von großem Einfluß und möglichst konstant zu halten, nötigenfalls durch einen Mantel am Rohr (bei Form A). Für molekulardisperse dünnflüssige Flüssigkeiten können die Dimensionen des Rohres (nicht unter 10 mm) und des Porendurchmessers (bis 0,1 mm) verringert werden, wodurch die Ausflußgeschwindigkeit für genauere Messung in die 2. Potenz des letzteren Durchmessers ausgedehnt und durch das engere Rohr die Turbulenz vermindert werden kann. Natürlich gibt bei einphasigen dünneren Flüssigkeiten das Capillarviscosimeter größere Messungsausschläge, aber gestört durch äußere Reibung.

Die früher mitgeteilten Darlegungen und Versuchsergebnisse (— ursprüngliches Porenviscosimeter, Kolloidztschr. **64**, 96 —) sollen hier für die Anwendungsweise und Prüfung der neueren Form des Gerätes durch einige weitere Versuche (J. Fiedler) mit konz. Rohrzuckerlösung und löslicher Stärke ergänzt werden, da sie den über Erwarten großen Temperatureinfluß auf die Komolierung und Demolierung der Rohrzuckerkomplexe (im Vergleich mit Wasser) zeigen. (Vgl. folgende Tabellen.)

Klar filtrierbare stärkere Amyloselösungen waren hier zunächst nicht verfügbar. Die dünne, 0,57 %ige „lösliche Stärke" gibt nur die Wasserwerte, also keine Komolierung. Die klar gelöste Stärke erscheint also nur in monomolekularer Aufteilung.

Auffallend ist bei allen, hier nicht sämtlich aufgeführten Versuchen die Tatsache, daß die Auslaufzeiten von Wasser wie auch dünner Amyloselösung aus 0,5 und 1,0 mm-Bohrungen nicht im erwarteten Verhältnis 1:4 gefunden wurden. Da eine Nachprüfung der Bohrungen, die von der Firma Heraeus als genaue Bohrungen verbürgt sind, bisher nicht durchführbar war, kann nicht mit Sicherheit angegeben werden, ob die sehr erheblichen Abweichungen von unvermeidlichen Bohrungsfehlern, oder aber von Strömungsstörungen im (weiten) 33 cm-Rohr herrühren. Die Ausflußzeit müßte bei der 1 mm-Bohrung mit Wasser $^1/_4$ der 0,5 mm-Pore betragen, ist aber wesentlich länger, vermutlich infolge der Turbulenz bei dem sehr raschen Ausströmen des Wassers. Die konz. Saccharoselösung fließt aus der 0,5 mm-Pore aber sogar 8—10-mal langsamer aus, als es dem quadratischen Verhältnis der Porenweiten ent-

I. Wasserwert

	h cm	Poren-Durchm. mm	t °C	Ausfl.-Geschw. 20 ccm in Sek. (Anzahl d. Best.)	Temp.-Koeffizient
a)	33	1,0	18,5	15,0 ± 0,1 (10)	6° = 0,5″ (ohne Tropfenabnahme)
b)	33	1,0	24,5	14,5 ± 0,1 (7)	1° = 0,08″ (ohne Tropfenabnahme)
c)	33	0,5	19	52,0 ± 0,1 (10)	2,5° = 3,3″
d)	33	0,5	21,5	49,7 ± 0,1 (5)	1° = 1,3″

II. Lösung von reinster Saccharose (Schering-Kahlbaum) Spez. Gew. 1,301 (etwa 62%)

	h cm	Poren-Durchm. mm	t °C	Ausfl.-Geschw. 20 ccm in Sek. (Anzahl d. Best.)	Temp.-Koeffizient
e)	33	1,0	22,5	47,6 ± 0,04 (3)	
f)	33	0,5	20	461,2 ± 1,8 (3)	. . 1° = 31,5″ (f—g)
g)	33	0,5	21,5	414 (2)	. . 1° = 32,8″ (f—h)
h)	33	0,5	22	397,6 (4)	. . 1° = 31,8″ (g—h)

1° = 32,03″
(6% des Wertes bei 20°)

III. Lösliche Stärke (Amylose) Schering-Kahlbaum 0,5688 g/100 ccm (Vac. Eind.); (Lösung filtriert d. 602 extrahart Schl & Sch)

	h cm	Poren-Durchmesser	t °C	Ausfl.-Geschw. 20 ccm in Sek. (Anzahl d. Best.)
i)	33	1,0	22°	15,0
k)	33	0,5	21°	50,4 ± 0,07 (10)

sprechen würde. Die Zähflüssigkeit dieser Zuckerlösung schließt zweifellos die Turbulenz aus. Es kommt vielmehr darin schon die starke Hemmung durch Molkomplexbildung zum Ausdruck.

Sicherer wird dies im Vergleich mit den Wasserwerten erkennbar. (Relative Viscosität):

Porenweite	Wasser	Konz. Zuckerlösung	Verhältnis
0,5 mm	52,0 (19°)	461,2 (20°)	1 : 8,87
1,0 „	15,0 (18,5°)	47,6 (22,5°)	1 : 3,17

Die dünne Amyloselösung gibt mit beiden Poren ungefähr die Wasserwerte.

Außer diesen hohen Viscositätswerten der Saccharose in hochkonzentrierter Lösung weist aber auch die starke Änderung der inneren Reibung bei geringer Temperaturänderung auf die (lockere) Komplexbildung hin. Der Wasserwert änderte sich mit je 1° nur um 0,08″ bis 1,3″, die Ausflußgeschwindigkeit des konz. Rohrzuckers für je 1° dagegen um 32″ bei allen 3 Versuchsreihen und beiden Poren. Man kann hiernach die starke Zusammenrottung der Zuckermoleküle bis nahe an den kolloiden Molzustand und die abbauende Wirkung der Verdünnung, alles bei Zimmertemperatur, mit der 0,5 mm-Pore ohne den wesentlichen Einfluß der Capillarreibung sehr entschieden erkennen.

Die experimentell sehr einfach erscheinende Methode der Viscosimetrie ist jedoch stets mit theoretisch schwer aufzuklärenden Verwicklungen behaftet[1]). Theoretische Schlußfolgerungen können sich aus den erweiterungsbedürftigen Versuchsreihen nur als experimenteller Nachweis für die lockere Komolierung und leichte Demolierung der Molekülkomplexe in den Lösungen des pflanzlichen Baustoffes Rohrzucker ergeben. Diese Tatsachen sind von besonderem Interesse für die Permeabilität und für den Aufbau der Holzsubstanz im Cambium und für die Stoffbewegung in der Pflanze[2]).

Capillarviscosimetrisch ist bekanntlich die — anders nicht nachweisbare — Bildung von komplexen Salzen und Molekularverbindungen in Salzlösungen beobachtet worden[3]).

---

[1]) Nachträglich sei hier auf die inzwischen erschienenen eingehenden Bearbeitungen von Philippoff u. K. Hess (Ztschr. physikal. Chem. **31**, 237 und Cellulosechemie **17**, 57) verwiesen. H. W.

[2]) Vgl. E. Münch, Die Stoffbewegung in der Pflanze.

[3]) Vgl. Smiles u. Herzog, Chemische Konstitution und physikalische Eigenschaften (1914), 119.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig

Passivierbare Metalle in bimetallischen Elektrodenpaaren

Von **Leopold Wolf**

Mit 6 Figuren

(Eingegangen am 10. August 1936)

Unter den neueren maßanalytischen Methoden finden die konduktometrischen und die potentiometrischen Verfahren stets breitere Beachtung. Insonderheit auch auf dem Gebiet der technisch-analytischen Praxis und der automatischen chemisch-technischen Betriebskontrolle haben sich diesen elektrochemischen Titrationsmethoden in den letzten Jahren zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten erschlossen.

An Stelle des einfachen Farbenindicators der klassischen Maßanalyse tritt bei den konduktometrischen und den potentiometrischen Titrationen eine mehr oder weniger umfangreiche Anordnung zur Leitfähigkeits- bzw. Potentialmessung, wobei die visuelle Indikation modernerweise durch ein Galvanometer erfolgt. Die Erweiterung der allgemeinen Verwendbarkeit dieser Methoden ist daher nicht zuletzt eine Konstruktionsfrage der entsprechenden Apparaturen: Neben Betriebszuverlässigkeit und Genauigkeit erstrebt man, bei elektrisch relativ einfachstem Aufbau, möglichst handliches und rasches Arbeiten, besonders insofern die Geräte rein analytischen Zwecken dienen sollen.

Während Verfasser in dieser Richtung kürzlich eine einfache neue Methodik der visuellen Konduktometrie beschrieben hat[1]), möge hier als Beitrag zur potentiometrischen Maßanalyse ein neuartiges Prinzip der Zusammenstellung und der Wirkungsweise bimetallischer Elektrodenpaare behandelt

[1]) L. Wolf, Chem. Fabr. **9**, 46, 139 (1936).

werden, das auf der Verwendung passivierbarer Metalle[1]) als Bezugselektroden in diesen Elektrodensystemen beruht und bereits zu einer Reihe leicht zugänglicher und zuverlässiger Elektrodenpaare geführt hat.

Daß ein System zweier metallischer Elektroden in einer Lösung sich auch ohne äußere Polarisation in vielen Fällen quasipolarisiert verhält und die mannigfachsten Potentialschwankungen in Abhängigkeit von den Konzentrationsänderungen im Elektrolyten anzuzeigen vermag, ist seit langem bekannt. Im besonderen verdanken die bimetallischen Elektrodenkombinationen ihren Ursprung[2]) der Erfahrungstatsache, daß — beim elektrometrischen Verfolg von Redox-Titrationen — im Gegensatz zu der einwandfrei indizierenden Platinelektrode, gewisse andere unangreifbare Metalle, z. B. das Palladium, den Änderungen des Redoxpotentials gegenüber eine auffallende Passivität zeigen, d. h. eine mehr oder minder ausgeprägte Indifferenz. Auf Grund einer derartigen hinlänglichen Reaktionsträgheit im Äquivalenzpunkt vermag ein solches Metall in Verbindung mit einer Platin-Indicatorelektrode als Bezugselektrode zu fungieren: Man gelangt so, im Falle des Palladiums, zu dem bimetallischen Elektrodenpaar Pd/Pt. Die eigentümliche Verzögerung bzw. Bremsung und Unterdrückung der Potentialeinstellung an unangreifbaren Metallen vom Verhalten des Palladiums ist auf Grund der Nernstschen Theorie unter Berücksichtigung der bei der Gleichgewichtseinstellung[3]) an gas-

[1]) Fe und Ni sind in bimetallischen Elektrodenpaaren schon benutzt worden, ohne daß jedoch ihr Verhalten in prinzipiellem Zusammenhang mit ihrer Passivierbarkeit erkannt oder eine hierauf gegründete spezielle Anwendungsweise entwickelt worden wäre.

[2]) Roberts u. Hostetter, Journ. Amer. chem. Soc. **41**, 1343 (1919); H. Willard u. F. Fenwick, ebenda **44**, 2504, 2516 (1922); **45**, 84, 623, 645, 715, 928, 933 (1923); van Name u. Fenwick, ebenda **47**, 9, 19 (1925); v. d. Meulen u. Wilcoxon, Journ. Ind. Eng. Chem. **15**, 62 (1923); E. Müller, Ztschr. Elektrochem. **30**, 420 (1924); Rzymkowski, ebenda **31**, 375 (1925); Holt u. Kahlenberg, Trans. Amer. Elektrochem. Soc. **57**, 361 (1930); Atanasiu u. Velculescu, Ztschr. anal. Chem. **85**, 120 (1931); Überblick: N. H. Furman, Journ. Ind. Eng. Chem., Anal. Edition, **2**, 213 (1930); E. Müller, Die elektrometrische Maßanalyse, 5. Aufl. (Dresden u. Leipzig 1932) S. 92; W. Hiltner, Ausführung potentiometrischer Maßanalysen (Berlin 1935) S. 39.

[3]) Bzw. bei den stationären Vorgängen.

beladenen Elektroden obwaltenden Faktoren auch theoretisch mehrfach diskutiert worden, ohne daß bisher genügende Aufklärung erreicht worden ist. Es ist hierbei zu beachten, daß die Potentialverhältnisse an diesen Elektroden in der Regel nur qualitativ reproduzierbar sind, sowohl hinsichtlich der absoluten Potentiallage als auch des Potentialganges. Obzwar dies im allgemeinen bezüglich der analytischen Verwendung solcher Bezugselektroden völlig unerheblich ist, unterlaufen aber weiterhin Fälle, daß eine solche Elektrode bald hinlänglich indifferent und brauchbar, bald analog der Platinelektrode plötzlich empfindlich und rasch genug im Äquivalenzpunkt anspricht, das Elektrodenpaar also unvorhergesehen potentiometrisch versagt.

Auf Grund dieser gelegentlichen Unsicherheiten beobachtet man hinsichtlich der praktischen Verwendung bimetallischer Elektrodenpaare ganz allgemein von jeher eine gewisse Zurückhaltung, obwohl sie an sich das denkbar leichtest zugängliche Elektrodenmaterial für potentiometrische Zwecke darstellen. Besonders für das außerordentlich bequeme und rasche „Auf Sprung Titrieren“ mittels Röhrenvoltmeters gestatten die bimetallischen Systeme hinsichtlich Herstellung und Handhabung primitivste drahtförmige Ausführung, vgl. u.) äußerste Beschränkung und Einfachheit.

Es bieten sich für die folgerichtige Auswahl geeigneter Bezugselektroden für bimetallische Elektrodenpaare folgende Möglichkeiten:

1. Die Wahl eines unangreifbaren Metalls, dessen Verhalten im vorhergehenden geschildert wurde, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausbildung eines reinen Nernstschen Potentials in fremdioniger Lösung a priori unterbunden ist, und das speziell bei Redox-Reaktionen und Neutralisationen die erforderliche Potentialträgheit besitzt.

2. Die Wahl eines angreifbaren Metalls, dessen Nernstsches Potential in Gegenwart seiner Ionen in genügender Weise festgelegt werden kann.

3. Die Wahl typisch passivierbarer Metalle, die durch geeignete Passivierungsmittel (Passivatoren) auch unter weitgehendem Wechsel des Milieus mit Leichtigkeit im passiven Zustand

verankert, bzw. noch während der Titration hinreichend konstanten passiven (edlen) Potentialen zugeführt werden können.

In Ausnützung der Möglichkeiten 2. und 3. wird das Problem der Bezugselektroden in bimetallischen Elektrodenpaaren im folgenden unter dem Gesichtspunkt einer willkürlichen, möglichstweitgehendenPotentiallenkung bzw. Potentialfixierung dieser Elektroden durch zusätzliche Maßnahmen von seiten des Elektrolyten her betrachtet.

Es handle sich zunächst im Sinne von 2. um unedlere Metalle im allgemeinen [Cu, Zn usw.[1])], die gemäß der Nernstschen Formel einigermaßen konzentrationsrichtig auf ihre Ionen ansprechen. Man macht hier Gebrauch von dem Satz, wonach das Potential dieser Elektroden bei Gegenwart verschiedener Ionenarten wesentlich durch die in genügender Konzentration anwesenden eignen Ionen des Elektrodenmetalls bestimmt wird. Betrachten wir das für argentometrische Titrationen bestens geeignete Elektrodenpaar Cu/Ag, mit der Bezugselektrode Kupfer, der Indicatorelektrode Silber. Die zu titrierende halogenhaltige Lösung erhält hier einen Zusatz von Kupferion, z. B. in Form von Kupfersulfat oder -nitrat. Das Potential des Kupfers wird hierdurch für den Ablauf der Titration genügend stabilisiert.

Inwieweit sich das Kupferpotential durch die mit der Titration verbundene Konzentrationsabnahme der Kupferionen ändert, läßt sich leicht überschlagen: Bei einem Anfangsvolumen von 100 ccm und einem Reagensverbrauch von 25 ccm wird die am Schluß der Titration vorhandene Konzentration [$Cu^{\cdot\cdot}$] gleich $^4/_5$ der anfänglichen. Dies entspricht allgemein einer Potentialänderung von $\frac{RT}{nF} \cdot \ln {}^4/_5$. Im Falle des 2-wertigen Kupfers ergibt sich $\frac{0{,}058}{2} \cdot \log 0{,}8 = -2{,}8$ Millivolt, ein Betrag, der gar nicht ins Gewicht fällt. Normalerweise zeigen die Bezugselektroden in bimetallischen Elektrodenpaaren einen viel stärkeren Gang.

Eine Störung dadurch, daß durch Silberionen während der Titration auf der Kupferelektrode Silber abgeschieden werden könnte, ist nicht zu befürchten; denn bevor diese bei vorgegebener Kupferionenkonzentration im Sinne der Umsetzung $Cu + 2\,Ag^{\cdot} \longrightarrow Cu^{\cdot\cdot} + 2\,Ag$ merklich als Silberelektrode reagiert, ist die Indikation längst abgeschlossen.

---

[1]) Auch Chrom im aktiven Zustand, in nicht passivierender Lösung.

Es mag paradox erscheinen, im besonderen die typisch passivierbaren Metalle (Cr, Fe, Ni und viele andere) als geeignete Bezugselektroden in bimetallischen Elektroden verwenden zu wollen. Es handelt sich hierbei um Metalle, die bekanntlich durch eine u. U. außerordentlich leichte Verschieblichkeit ihrer elektrolytischen Potentiale über erhebliche Spannungsintervalle zwischen extrem aktiven (unedlen) und extrem passiven (edlen) Werten charakterisiert sind. Ebenso bekannt ist aber, daß diese Metalle auch in stark aktivierenden Medien durch häufig sehr geringfügige Mengen passivierender Stoffe passiviert und passiv gehalten werden können. Nützt man diese Eigenschaft der passivierbaren Metalle aus, so bedarf es zu ihrer Verwendung als Bezugselektroden in bimetallischen Elektrodenpaaren, im Prinzip, lediglich der Gegenwart eines geeigneten Passivators in der zu titrierenden Lösung. Man wird daher praktisch in ausreichender Menge einen solchen Stoff zusetzen, sofern der Elektrolyt nicht selbst schon genügende passivierende Eigenschaften besitzt. Von dem zur Anwendung gelangenden Passivator ist hierbei noch zu fordern, daß er die titrimetrische Reaktion nicht stört, sondern — was sich in manchen Fällen erreichen läßt — ihren Ablauf womöglich begünstigt.

Am eingehendsten hat Verfasser in dieser Problemstellung bisher das Verhalten von Chrom-Elektroden untersucht, worüber die wichtigsten Einzelheiten mitgeteilt seien. Passivierbare Metalle wie das Chrom gehen bei längerer Aufbewahrung an der Luft in den sogenannten „luftpassiven" Zustand über („Luftpassivität"), der eine wenig definierte Zwischenstellung zwischen extrem aktivem und extrem passivem Zustand einnimmt. Und zwar liegen die luftpassiven Potentiale des Chroms (gemessen z. B. gegen n/10-KCl) gewöhnlich in der engeren Umgebung von $\varepsilon_h = 0$, können aber je nach Herstellung, Reinheit, Vorgeschichte des Präparats auch ziemlich hohe positive Werte (0,3 Volt und mehr) betragen. Der gesamte Spannungsbereich, den eine Chromelektrode beim Übergang aktiv ⟶ passiv durchlaufen kann, umfaßt nach den üblichen Angaben etwa das Intervall − 0,56 bis + 1,2 Volt (ε_h). Als Passivierungsmittel gelten vornehmlich: Sauerstoff (insbesondere aktiver Sauerstoff) und Oxydantien, ferner viele sauerstoffhaltige Säuren und Salze; als Aktivierungsmittel: Wasserstoff (insbesondere

aktiver Wasserstoff), ferner Halogenwasserstoffsäuren und Halogenide. Als vorzügliche Passivatoren sind unter dem gegebenen Gesichtspunkt die Salpetersäure und die Nitrate hervorzuheben. Ein Zusatz von Alkali- oder Erdalkalinitrat, speziell aber von freier Salpetersäure, hebt z. B. die stark aktivierende Wirkung von Salzsäure bzw. das rasche Abwandern des Chrompotentials nach unedlen Werten in salzsaurer Lösung fast momentan auf und führt die Elektrode mehr oder weniger schnell in einen passiven Zustand zurück. Bringt man andererseits eine Elektrode von schwach negativem oder schwach positivem Potential (luftpassiv) in eine Halogenidlösung, die bereits Nitrat oder Salpetersäure enthält, so erfolgt sogleich eine Potentialverschiebung nach edleren Beträgen bis zu einem (positiven) Endwert. Zwar kann der Ablauf dieser Potentialverschiebungen bekanntlich innerhalb sehr weiter Grenzen schwanken; auch das bei konstanter Elektrolytzusammensetzung sich einstellende maximale Endpotential ist nur höchst selten exakt reproduzierbar. Wesentlich und wichtig in diesem Zusammenhange ist aber, daß, von den mittleren (luftpassiven) Potentialen aus, die Potentialänderungen mit der Passivierungszeit in jedem Falle stetig verlaufen.

Dieser Passivierungs-Zeit-Effekt wird sich bei der Verwendung des Chroms als passive Bezugselektrode bimetallischer Elektrodenpaare, während der von der Titration beanspruchten Zeit, der eigentlichen titrimetrischen Potentialkurve, wie man sie mit absolut konstanter Bezugselektrode erhalten würde, überlagern; d. h. die Form der Potentialkurve wird in geringerem oder stärkerem Grade von der Titriergeschwindigkeit abhängig. Das resultierende Titrationsdiagramm ist definiert als die Superposition der im wesentlichen durch die chemische Natur des Passivators bedingten zeitlichen Potentialänderung der Chrom-(Bezugs-)Elektrode und der unabhängig von der Zeit, ausschließlich durch die Konzentrationsänderung der indizierenden Ionen bestimmten Potentialänderung der verwendeten Indicatorelektrode. Wie sich leicht ergibt, wird das analytisch wertvolle Gebiet der Potentialkurve. der Potentialsprung der Indicatorelektrode nicht beeinträchtigt. Die für das Abtitrieren des Potentialsprungs erforderliche Zeit wird von der Aktivität (Ansprechgeschwindigkeit) der Indicatorelektrode bestimmt, bei

den zur Verfügung stehenden ausgezeichneten Indicatorelektroden praktisch also so kurz, daß das Fortschreiten der Passivierung (Potentialanstieg der Bezugselektrode) überhaupt nicht oder nur ganz unwesentlich in Erscheinung tritt, falls die Bezugselektrode in diesem Zeitpunkt der Titration nicht schon praktisch konstantes Potential aufweist. Das Gebiet zu beiden Seiten des Potentialsprungs dagegen kann den gewöhnlichen Kurven gegenüber (konstante Bezugselektrode) weitgehende und sehr charakteristische Veränderungen annehmen. Je wirksamer das Passivierungsmittel war und je länger sich das Elektrodenpaar vor Beginn des Titrierens in der Lösung befand, um so mehr verschwanden diese Abweichungen. Es böte sich daher die Möglichkeit, sie praktisch dadurch auszuschalten, daß man die Chromelektrode in dem bei der Titration benutzten Passivierungsmittel entsprechend vorpassiviert oder bei Nichtgebrauch bereits in einem solchen aufbewahrt. Doch liegt, wie sich aus Obigem ergibt und experimentell bestätigt wurde, in analytischer Hinsicht keinerlei Grund hierzu vor. Es genügt in allen Fällen, die Chromelektrode in dem bei gewöhnlicher Aufbewahrung vorliegenden luftpassiven Zustand zu verwenden.

Das prinzipielle Verhalten des passiven Chroms in bimetallischen Elektrodenpaaren auf Grund der nach Vorhergehendem theoretisch zu erwartenden und experimentell erhaltenen titrimetrischen Potentialkurven zeigt am Beispiel des Paares Cr/Ag Fig. 1 [1]).

Der Vergleich zu den üblicherweise mit der Kalomelelektrode erhaltenen Kurven (Titration von Cl' mit $Ag^{\cdot}$) ergibt sich aus Fig. 2, aus der zugleich auch die Arbeitsweise des oben besprochenen Elektrodenpaares Cu/Ag ersichtlich ist.

Fig. 3 veranschaulicht, wie weitgehend sich der Passivierungsvorgang während der Titration in der Kurvenform auszuwirken vermag.

Arbeitsweise. 1. Herstellung der Chromelektroden für bimetallische Elektrodenpaare.

Als Elektroden werden verchromte Kupferdrähte benutzt. Von einem etwa 15—20 cm langen, 0,2—0,5 mm dicken, lackisolierten Kupfer-

[1]) Ordinaten der Kurven in Skalenteilen am Galvanometer des Röhrenvoltmeters.

draht, wie er für viele elektrotechnische Zwecke handelsüblich ist (schwarzlackierter Transformatorendraht, Spulendraht) wird an einem Ende auf Zentimeterlänge die Isolation entfernt und das freiliegende Kupferende mit Schmirgel, alsdann mit Wiener Kalk fein poliert und mit Alkohol und Äther gereinigt. Der Verchromungselektrolyt wird in einfachster Weise wie folgt erhalten: 25 g reinstes Chromsäureanhydrid (sulfatfrei!) löst man in der Kälte in 40 ccm 0,1 norm. Schwefelsäure

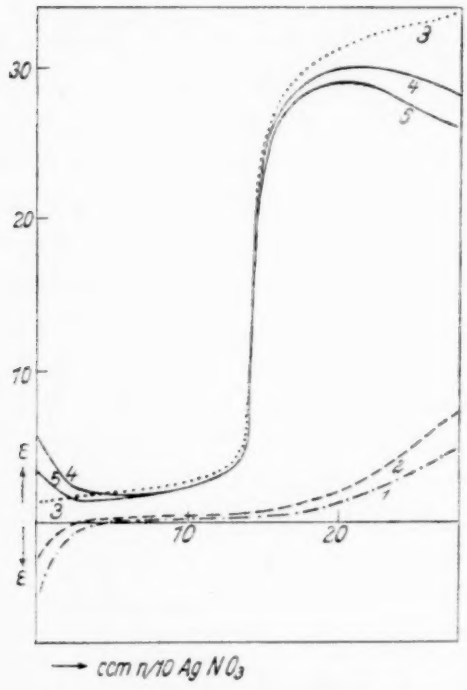


Fig. 1. Elektrodenpaar Cr/Ag
1, 2: Passivierung der Bezugselektrode im Laufe der Titration, ε_{Cr};
3: Potentialgang der Indicatorelektrode, ε_{Ag}; 4, 5: Resultierende Potential-Titrationskurve aus 2 u. 3 bzw. 1 und 3

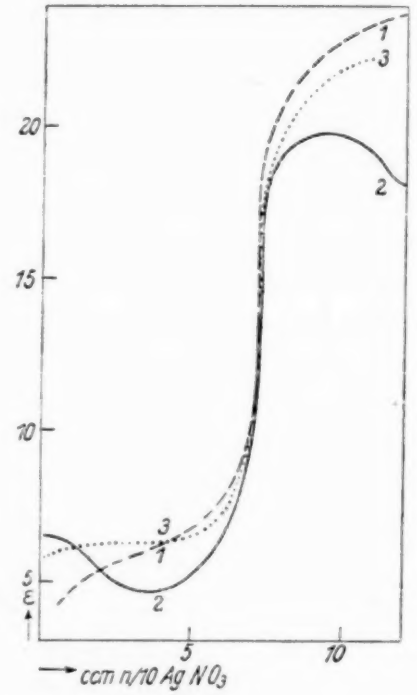


Fig. 2.
1: Titrationskurve mit n/10-Kalomelelektrode;
2: Titrationskurve mit Elektrodenpaar Cr/Ag;
3: Titrationskurve mit Elektrodenpaar Cu/Ag

und füllt auf 90—100 ccm auf. Die Verchromung erfolgt sodann in bequemster und sauberster Art in einem Elektrolysier-Stativ in einem gewöhnlichen Platintiegel, der als Anode dient und auf einem Drahtdreieck mit Stromzuführung sitzt. Die Elektrode wird unter Strom axial in den Elektrolyten getaucht, derart, daß das zu verchromende Kupferende von Tiegelboden und Flüssigkeitsoberfläche ungefähr gleichen Abstand erhält. Ein Akkumulator (4 Volt) dient als Stromquelle; in der Leitung liegt ein kleiner Widerstand (10—50 Ω, „Heizwiderstand"). Auf ein Milliamperemeter kann verzichtet werden, man stellt die Stromdichte mit einem besonderen Elektrodendraht im Blindversuch ein: Es soll beim Einführen der Kathode unter Strom automatisch (spätestens nach Bruch-

teilen einer Sekunde!) eine feine, schwach sprühende, nebelnde Wasserstoffentwicklung erfolgen, keinesfalls eine solche in gröberen Bläschen,

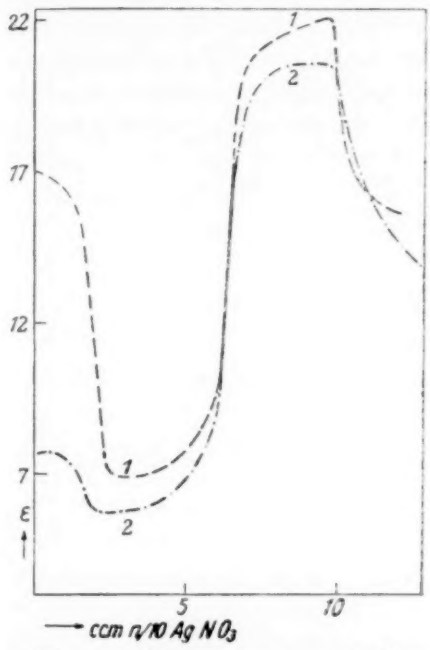


Fig. 3. Elektrodenpaar Cr/Ag Passivierungs-Zeiteffekt
1: Cr-Elektrode zu Beginn der Titration noch stark aktiv;
2: Cr-Elektrode zu Beginn der Titration bereits vorpassiviert (2 Min.)
Passivator: 1 g $NaNO_3$/100 ccm

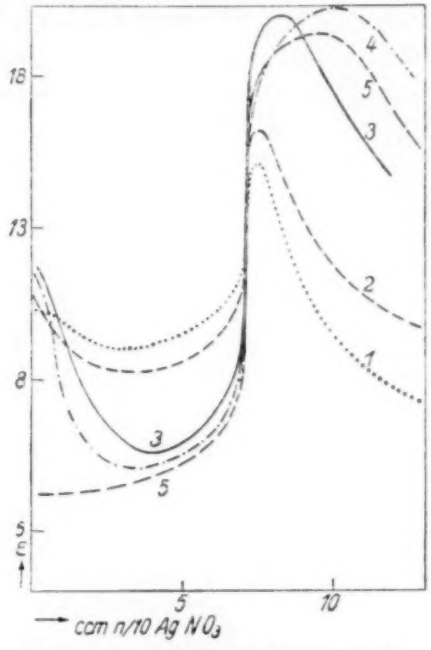


Fig. 4. Elektrodenpaar Cr/Ag
1: ohne Passivator;
2: Passivator: 0,1 g $NaNO_3$;
3: „ : 1,0 g „ ;
4: „ : 3,0—6,0 g $NaNO_3$;
5: „ : 1 ccm 2n-HNO_3.

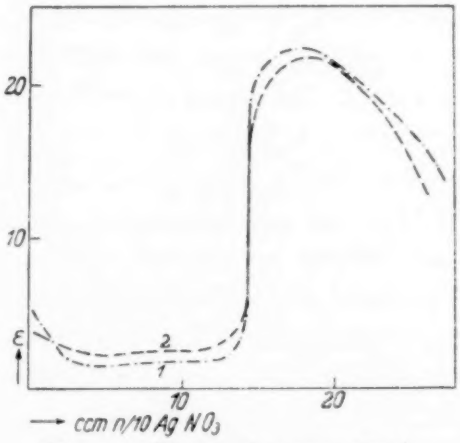


Fig. 5. Elektrodenpaar Cr/Ag
1: Passivator: 1 g $NaNO_3$;
2: „ : 1 ccm 2n-HNO_3

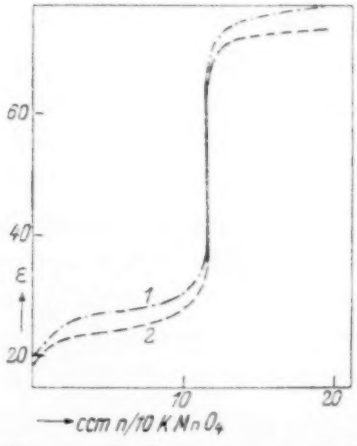


Fig. 6. Elektrodenpaar Cr/Pt
1: Titrationskurve mit n/10-Kalomelelektrode; 2: Titrationskurve mit Elektrodenpaar Cr/Pt, ohne Passivator

als von den Mikrobläschen im Azotometer her bekannt ist. Mittels einer Mikroflamme hält man die Temperatur zwischen 40 und 50° C. Dauer der Verchromung: 15 Minuten. Man erhält dichte, glänzende Chromniederschläge. Die Elektrode wird mit Wasser sehr gut gespült und für 10 Minuten in eine etwa 10-prozent. Natriumnitratlösung gebracht; sie ist alsdann gebrauchsfertig. Auch verchromte Nickeldrähte lassen sich verwenden; Kupfer ist vorzuziehen, da sich bei längerem Gebrauch einer Elektrode mechanische Verletzungen, Abblättern der Chromschicht u. dgl. durch die Eigenfarbe des Kupfers leicht zu erkennen geben. Lebensdauer der Chromelektroden bei Vermeidung mechanischer Beanspruchung und Aktivierung wenigstens 100 Titrationen.

2. Zusammenstellung der Elektrodenpaare.

Elektrodenpaare: Cr/Ag; Cr/Hg; Cr/Pt.

In leichtester Ausführung erhält man die genannten Elektrodenpaare, indem man den verchromten Kupferdraht einfach mit einem Silber-, Quecksilber-[1]) oder Platin-Draht etwa gleicher Dicke locker verdrillt und die als Elektroden dienenden Enden im Abstand von etwa 1 cm parallel auseinanderbiegt. Das Elektrodenpaar wird mit einer gummigeschützten Klammer oder Spange über den Rand des Titriergefäßes (Philippsbecher) festgeklemmt. Eine stabilere Ausführung bietet die Verlegung eines der beiden Elektrodendrähte (Ag, Hg, Pt) eingekittet mit Picein, in ein Glasröhrchen, das in den spiralfederartig gewundenen, verchromten Kupferdraht straff eingeschoben werden kann. Anspruchsvoller kann man schließlich beide Elektroden in Glasröhrchen führen, die im Abstand von etwa 1 cm mit 2 oder 3 kurzen Glassprossen „leiterartig" zusammengeschmolzen sind.

3. Titrationen.

Sämtliche Titrationen wurden unter wirksamer Rührung mit einem Zwillingsröhrenvoltmeter vom Typ des von W. Hiltner[2]) beschriebenen ausgeführt, das sich bestens bewährt hat.

Das Elektrodenpaar Cr/Ag dient zu argentometrischen, das Paar Cr/Pt zu Redox- bzw. unter Verwendung von Chinhydron zu acidimetrischen Titrationen, während das Paar Cr/Hg zu den selteneren mercurometrischen Analysen benutzt werden kann.

In allen bisher untersuchten Fällen haben sich Nitrat[3]) und Salpetersäure als Passivierungsmittel ausgezeichnet bewährt. Letztere verdient wegen ihrer viel energischeren Wirkung (kürzere Passivierungszeit) den Vorzug, wo nicht rein chemische Gründe ihre Anwendung verbieten. Die Titration kann hierbei unmittelbar nach dem Einsetzen des Elektrodenpaares begonnen

[1]) Verquecksilberter Platindraht.
[2]) W. Hiltner, Chem. Fabr. 6, 111 (1933).
[3]) Auch Sulfat und Perchlorat sind brauchbar.

werden. Aber auch bei Verwendung von Nitrat ist es nur dann ratsam zwecks Vorpassivierung etwa 2 Minuten zu warten, falls man aus äußeren Gründen den Passivierungseffekt in der Potentialkurve zu unterdrücken wünscht. Einen Überblick über die Wirkung der beiden Passivatoren bei Halogenbestimmungen (Cr/Ag) verschafft Fig. 4. Die angegebenen Mengen verstehen sich als Zusatz zu 100 ccm Lösung. Zusätze von 1 g Nitrat bzw. 1 ccm 2-norm. Salpetersäure erweisen sich als völlig ausreichend (Fig. 4, Kurve 3 und 5); der Potentialsprung ist alsdann in praktisch maximaler Höhe gewährleistet. Besondere Aufmerksamkeit verdienen die Kurven 1 und 2. In diesen Beispielen ist die Chromelektrode zur Zeit des Überschreitens des Äquivalenzpunktes noch stark aktiv. Unverzüglich vollzieht sich der Vorgang:

$$Cr_{aktiv} + 2\,Ag^{\cdot} \rightarrow Cr^{\cdot\cdot} + 2\,Ag^{1}), \quad (Cr^{\cdot\cdot} + Ag^{\cdot} \rightarrow Cr^{\cdot\cdot\cdot} + Ag),$$

und demzufolge erscheint der Potentialsprung in der Titrationskurve stark gedämpft. Aber auch mit derart aktiven Chromelektroden läßt sich einwandfrei titrieren, wenn man ihr Potential durch Chromionen [z. B. $Cr_2(SO_4)_3$] nach dem beim Elektrodenpaar Cu/Ag genannten Prinzip stabilisiert. Fig. 5 erläutert den oben erwähnten Zeiteffekt. Bei Einschaltung einer Wartezeit von etwa 2 Minuten wird der unter Nitratzusatz erhaltene Kurventyp dem für freie Säure geltenden weitgehend angeglichen. Es sei aber nochmals betont, daß man den Kurventyp nach Fig. 4, Kurve 3 bzw. nach Fig. 3, Kurve 1 beim Titrieren völlig unbedenklich in Kauf nehmen kann.

Interessanterweise möge erwähnt werden, daß das Minimum der Kurven merkwürdigerart exakt mit dem Flockungspunkt des Halogensilbers bei der betreffenden Titration zusammenfällt. Gelegentlich besonderer Fahndung hiernach konnte dies in Dutzenden von Fällen ausnahmslos bestätigt werden. Man kann sich den Eintritt des Ausflockens praktisch unfehlbar als Vorsignal für den zu erwartenden Potentialsprung zunutze machen.

Fig. 6 gibt als Beispiel einer Redoxtitration die Bestimmung von Ferrosalz mittels Permanganats. Auch bei Redoxtitrationen kann in vielen Fällen, wofern nicht besondere Komplikationen obwalten, Nitrat bzw. Salpetersäure zum Passivieren

[1]) An passiviertem Chrom ist diese Reaktion bekanntlich ausgeschlossen; dieses verhält sich edler als Silber und Quecksilber. Hierauf basiert die Anwendbarkeit des Elektrodenpaares Cr/Hg.

benutzt werden. Der speziell vorliegende Fall läßt sich auch ohne jeden Zusatz durchführen, da das Chrompotential in verdünnter Schwefelsäure, während der Titration, praktisch konstant bleibt. Die Zugabe eines Passivators macht sich vielfach insbesondere auch bei Reduktionen entbehrlich; das hierbei vorliegende Milieu wirkt in der Regel selbst kräftig passivierend.

In vorzüglichster Weise läßt sich das Paar Cr/Pt (Chinhydron) acidimetrisch verwenden. Als Passivator wirkt hier, wenn nicht die zu titrierende Säure selbst, das Chinhydron. Beim Bestimmen stark aktivierender Säuren (HCl, HBr) passiviert man mit einer geringen bekannten Menge Salpetersäure, die mit zurücktitriert wird.

Es kann hier nur darauf verwiesen werden, daß man in allen genannten Elektrodenpaaren die Chromelektrode durch eine V2A-Elektrode (V2A-Draht, weich) ersetzen kann. Man gelangt so zu den weiteren Elektrodensystemen V2A/Ag, V2A/Hg, V2A/Pt. Schließlich können Chrom und V2A-Legierung mit einer der bekannten Silberelektroden 2. Art kombiniert werden.

Weitere Untersuchungen über bimetallische Elektrodenpaare auf Grundlage anderer passivierbarer Metalle und Legierungen und weiterer Passivatoren sind im Gange.

Für die freundliche Gewährung von Mitteln zur Durchführung der vorliegenden Untersuchungen spreche ich Herrn Prof. Dr. B. Helferich, Direktor des Chemischen Laboratoriums der Universität Leipzig, meinen ergebensten Dank aus.

Zusammenfassung

Es wird ein Prinzip der Anwendung passivierbarer Metalle als Bezugselektroden in bimetallischen Elektrodenpaaren beschrieben. Die metallische Bezugselektrode wird durch Zusatz geeigneter Passivatoren zu den zu titrierenden Lösungen passiviert bzw. passiv gehalten. Das Verhalten passivierbarer Bezugselektroden für potentiometrische Zwecke wird am Beispiel des Chroms theoretisch und praktisch eingehend dargelegt. Bisher wurden die folgenden Elektrodenpaare untersucht: Cr/Ag, Cr/Hg, Cr/Pt, V2A/Ag, V2A/Hg, V2A/Pt sowie Chrom bzw. V2A-Legierung kombiniert mit Silberelektroden 2. Art.

Verantwortlich: für die Redaktion: Prof. Dr. P. Pfeiffer-Bonn/Rh.; für Anzeigen: Bernhard v. Ammon, Leipzig. — Anzeigenannahme: Leipzig C 1, Salomonstraße 18 B, Tel. 708 61. — Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig.
Zur Zeit gilt Preisliste 4. — Druck: Metzger & Wittig, Leipzig. — Printed in Germany